ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

103918

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA,
W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

FÜNFUNDDREISSIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON SADI CARNOT IN HELIOGRAVÜRE,
143 FIGUREN IM TEXT,
SOWIE DEM REGISTER ZUM XXXI.—XXXV. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1900.

Inhalt des fünfunddreissigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 5. Oktober 1900.

Seite

H. Jahn, Zur Frage über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte 1

J. J. van Laar, Die Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Elektrolyten 11

F. Krüger, Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Lehfeldt zum elektrolytischen Lösungsdruck 18

G. Bodländer, Über die Löslichkeit der Erdalkalikarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser 23

W. Ostwald, Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. Erste Mitteilung. (Mit 47 Figuren im Text.) 33

J. v. Zawidzki, Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässeriger Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) 77

F. Haber und *F. Bran*, Über die Autoxydation. II. 81

S. Tanatar und *B. Klimenko*, Salzbildung in alkoholischer Lösung . . . 94

R. A. Lehfeldt, Bemerkung über die graphische Behandlung experimenteller Kurven 96

W. Jäger und *St. Lindeck*, Über das Westonsche Kadmiumelement. Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herrn Cohen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) 98

Referate.

Amagat, E. H., Über die Gesetze der spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten 111

Berthelot, D., Molekularassociation bei flüssigen Stoffen 103

Derselbe, Über das Minimalvolumen der Flüssigkeiten 104

Derselbe, Untersuchungen über die Harnsäurereihe 102

Derselbe, Über einen bemerkenswerten Punkt in Beziehung zu dem Joule-Kelvinschen Phänomen 110

Derselbe, Untersuchungen über die Isomerie der Sulfocyanderivate 102

Derselbe, Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen 109

Derselbe u. Delépine, Über die Verbrennungswärme einiger sehr flüchtiger Flüssigkeiten . 108

Le Bon, G., Über die Eigenschaft gewisser Stoffe, ihre Phosphorescenz durch die Wärme zu verlieren, und sie durch Abkühlen wiederzuerhalten 106

Bonnefoi, J., Verbindungen von Lithiumbromid mit Ammoniakgas 110

Brochet, A., Über die Elektrolyse des Chlorkaliums. — Über die elektrolytische Bildung von Kaliumchlorat 100

Cajola, A., u. Cappellini, Verseifung in organischen Lösungsmitteln 114

Chilesotti, A., Über das Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen 113

Cojazzi, F., Über die Stärke einiger Oxysulfonsäuren 114

Colson, A., Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs und die chemischen Tensionen 101

Debierne, A., Über ein neues radioaktives Element, das Aktinium 106

Derrien, E., Löslichkeit des Benzophenons 104

Dufour, A., Über ein Thermometer von Quarz für hohe Temperaturen 105

Dutoit, P., u. L. Friderich, Über die Oberflächenspannung einiger organischer Flüssigkeiten 101

Fabry, Ch., u. A. Perot, Über die Konstitution der gelben Natriumstrahlen 104

Ferretto, L., Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen 115

Forcrand, de, Über die Hydrate des Baryumperoxyds und Bildungswärme des hydratischen und anhydrischen Strontiumbioxyds 108

Derselbe, Über ein Lithiumperoxyd 112

Derselbe, Über die Hydrate des Calciumperoxyds 110

Seite

François, M., Wirkung von konzentriertem Ammoniak auf Merkurdiammoniumjodid . . . 101
Derselbe, Bildung von Monomerkurammoniumjodid durch vorsichtige Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Merkurdiammoniumjodid 102
Garelli, F., u. F. Calzolari, Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen von ähnlicher Konstitution wie ihr Lösungsmittel 113
Geiger, M., Über die Angriffsgeschwindigkeit der Säuren in organischen Lösungsmitteln . . 114
Gutton, C., Über die Dielektrizitätskonstante und die Dispersion des Eises für elektromagnetische Strahlung 109
Guye, Ph.-A., u. E. Aston, Über das Drehungsvermögen der aktiven Valeriansäure . . . 104
Haller, A., u. P.-Th. Muller, Über die Molekularvolumina einiger Kampferderivate . . . 100
Leroy, E., Meconin, Opiansäure, Hemipinsäure 102
Marie, C., Elektrolytische Bleibestimmung im Sulfat und Chromat 108
Massoulier, P., Beziehungen zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung in Salzlösungen 104
Moissan, H., Über die Volumzusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure 102
Derselbe u. P. Lebeau, Über einen neuen gasförmigen Stoff: Schwefelperfluorid 106
Dieselben, Darstellung, Eigenschaften und Analyse des Thionylfluorids 111
Morello, A., Stärke einiger Säuren in Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln 115
Moreschini, R., Über eine Erscheinung bei der Abkühlung überschmolzener Substanzen . . 116
Nasini, R., F. Anderlini u. R. Salvadori, Über einige noch nicht beobachtete Linien im ultraroten Argonspektrum 114
Oddo, G., u. E. Serra, Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride . . 112
Dieselben, Über das Molekulargewicht einiger Elemente und einiger ihrer Derivate . . . 112
Pêchard, E., Über die Verbindungen der Metalljodide mit Schwefligsäureanhydrid 110
Pélabon, H., Über das Gleichgewicht eines Systems, in dem vier gasförmige Stoffe anwesend sind 103
Derselbe, Einwirkung von Wasserstoff auf Antimonsulfid 106
Ponsot, A., Chemische Reaktionen, die in einer Lösung verlaufen; Dampfspannung des Lösungsmittels 105
Derselbe, Begrenzte chemische Reaktion in homogenen Systemen, Modulgesetze 105
Stock, A., Über eine neue Methode der Aluminiumbestimmung 100
Tommasina, Th., Über die Metallkrystallisation durch elektrischen Transport gewisser Metalle in destilliertem Wasser 101
Touren, Ch., Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion 107
Derselbe, Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion 108
Trillat, A., Umwandlung des photographischen Bildes einer Schicht in einen geschichteten Zustand und daherrührende Farberscheinungen 100
Wolf, J., Neuer Indikator für die Acidimetrie. Seine Anwendung zur Bestimmung der Borsäure 110

Bücherschau.

Ahrens, F. B., Die Entwickelung der Chemie im neunzehnten Jahrhundert 127
Arendt, R., Grundzüge der Chemie und Mineralogie. 7. Aufl. 127
Derselbe, Technik der Experimentalchemie. 3. Aufl. 128
Behrens, H., Mikrochemische Technik 127
Biehringer, J., Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften . 118
Le Blanc, M., Lehrbuch der Elektrochemie. 2. Aufl. 117
Duparc, L., E. Degrange et A. Monnier, Traité de chimie analytique qualitative . . . 123
Hagemann, G. A., Über Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente 124
Hardin, W. L., Die Verflüssigung der Gase 119
von Hemmelmayr, J., u. K. Brunner, Lehrbuch der Chemie und Mineralogie 117
Hjelt, G., Aus Jac. Berzelius' und Gustav Magnus' Briefwechsel in den Jahren 1828 bis 1847 123
van't Hoff, J. H., Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 3. Heft . . . 128
Kahlbaum, G. W. A., Friedrich Wöhler 119
Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. 2. Aufl. 122
van Laar, J. J., J. D. van der Waals, ein Lebensabriss 126
Ladenburg, A., Die Entwickelung des Chemie in den letzten zwanzig Jahren 116
Lassar-Cohn, Über das Ungeeignete der neuerdings für die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagenen Grundzahl 1600 123
Leitfaden der organischen Chemie für Hochschüler und zum Selbstunterricht. II. Teil: Ringverbindungen 122

Seite

Münch, P., Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. 119
Nernst, W., Theoretische Chemie. 3. Aufl. 125
Neuburger, M., Die Anschauungen über den Mechanismus der spezifischen Ernährung . . 125
Panaotovic, J. P., Chemisches Hilfsbuch. Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfaktor und massanalytische Konstanten 122
Robert Wilhelm Bunsen, ein akademisches Gedenkblatt 120
Rupe, H., Die Chemie der natürlichen Farbstoffe 124
Ruppel, W. G., Die Proteïne 120
Schmidt, J., Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese der wichtigsten Pflanzenalkaloide 121
Thomson, J. J., Die Entladung der Elektrizität durch Gase 125
Traube, Moritz, Gesammelte Abhandlungen 126
Zehnder, L., Die Entstehung des Lebens. Zweiter Teil: Zellstaaten, Pflanzen und Tiere. 124

Heft 2.

Ausgegeben am 16. Oktober 1900.

J. v. Zawidzki, Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische. (Mit 27 Figuren im Text.) 129
W. Ostwald, Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. Zweite Mitteilung. (Mit 16 Figuren im Text.) 204

Heft 3.

Ausgegeben am 2. November 1900.

R. A. Lehfeldt, Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck. (Mit 4 Figuren im Text.) 257
L. Bruner und *St. Tolloczko*, Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. (Mit 1 Figur im Text.) 283
N. T. M. Wilsmore, Über Elektroden-Potentiale. (Mit 8 Figuren im Text.) 291
W. Ostwald, Über die absoluten Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden 333
S. Tanatar, Die Verbrennung der Gase 340
G. N. Lewis, Eine neue Auffassung vom thermischen Drucke und eine Theorie der Lösungen. (Mit 4 Figuren im Text.) 343
R. A. Lehfeldt, Elektrolytischer Lösungsdruck. Antwort auf die Kritik des Herrn F. Krüger 369

Referate.

Battelli, A., u. A. Stefanini, Über die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und über die elektrolytische Leitfähigkeit der Gase 371
Bogussky, J., Über einige Eigenschaften der wässerigen Kaliumnitritlösung 373
Chapman, D. L., u. F. A. Lidbury, Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds . . 382
Divers, E., Absorption von Stickstoff bei Gasanalysen 377
Dixon, H. B., u. J. D. Peterkin, Die Einwirkung von Stickoxyd auf Stickstoffperoxyd . 381
Fenton, H. J. H., u. H. Jackson, Die Oxydation von mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Eisen 376
Forster, M. O., Einfluss von Substitution auf das spezifische Drehvermögen in der Bornylaminreihe 382
Frankland, P., Einige Regelmässigkeiten im Drehvermögen homologer Reihen optisch aktiver Verbindungen 379
Derselbe, u. Fr. M. Wharton, Stellungsisomerie und optisches Drehvermögen; die Methyl- und Äthylester der Benzol- und *o*- *m*- und *p*-Toluyläpfelsäure 379
Galizky, N., Über den Einfluss des Mediums auf die Lösungswärme der Salze 372
Kanonnikow, J., Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und deren Beziehung zur Zusammensetzung und Konstitution 373
Kipping, Fr. St., u. W. J. Pope, Charakterisierung racemischer Verbindungen 377
Dieselben, Die Charakterisierung von racemischen Flüssigkeiten 383
Konowalow, D., Über das Verhalten von Ammoniak zu einigen Salzen in wässeriger Lösung 375
Derselbe, Über das Verhalten von Ammoniak zu einigen Salzen in wässeriger Lösung. (Fortsetzung): Alkalien und Salze solcher Basen, die durch Ammoniak nicht gefällt werden. 376

Seite

Kurnakow, N., Über Äthylendiaminverbindungen des Nickels und Palladiums. 1. Über das Verhalten des Nickelchlorürs zu Äthylendiamin 374
Derselbe, Über die chemischen Verbindungen der Metalle untereinander 375
Derselbe u. N. Gwosdarjew, Über Äthylendiaminverbindungen des Palladiums 374
Lidow, A., Über die Löslichkeit von Kupfer in alkalischer Gelatinelösung 373
Lowry, T. M., Studien über Terpene und verwandte Verbindungen. Nitrokampfer und seine Derivate. IV. Nitrokampfer als Beispiel dynamischer Isomerie 377
Magnanini, G., u. V. Zunino, Über das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit der roten Dämpfe bei Änderungen der Temperatur und des Druckes 370
Naccari, A., Bemerkung über den Widerstand und den Ladungsrückstand in flüssigen Dielektricis bei verschiedenen Temperaturen 371
Pacher, G., Anomalie der inneren Reibung des Wassers in der Nähe von 4° 372
Pope, W. J., Eine Methode zum Studium des Polymorphismus und über Polymorphismus als Ursache einiger thermischer Eigentümlichkeiten des Chloralhydrats 380
Derselbe u. St. J. Peachy, Eine Methode zur Unterscheidung zwischen „nichtracemischen" und „racemischen" Flüssigkeiten 382
Sudborough, J. J., u. L. L. Lloyd, Esterifikationskonstanten von substituierten Essigsäuren 380
Targetti, G., Über die Erzeugung von Ozon auf elektrolytischem Wege 372
Tumlirz, O., Die charakteristische Gleichung des Wasserdampfes 370
Wade, E. B. H., Die Volumänderungen durch Verdünnung wässeriger Lösungen 379
Young, S., Die verhältnismässige Wirksamkeit und Brauchbarkeit verschiedener Formen von Destillierkolben für fraktionierte Destillation mit einer Beschreibung einiger neuer Formen, welche besondere Vorteile besitzen 381
Derselbe u. E. C. Fortey, Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten von Hexamethylen. 381

Bücherschau.

Dressel, L., Elementares Lehrbuch der Physik, 2. Aufl. 383
Heydweiller, A., Die Entwickelung der Physik im 19. Jahrhundert. 384

Berichtigungen zu Bd. 35 384

Heft 4.

Ausgegeben am 20. November 1900.

B. B. Turner, Über die Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten. (Mit 7 Figuren im Text.) 385
Wl. Kistiakowsky, Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds in wässerigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen. 431
W. Lash Miller und *Frank B. Kenrick*, Modell zur Ionenbewegung. (Mit 1 Figur im Text.) 440
E. Beckmann, Über Spektrallampen. II. (Mit 10 Figuren im Text.) . . . 443
F. A. H. Schreinemakers, Dampfdrucke binärer und ternärer Gemische. (Mit 6 Figuren im Text.) 459
A. Winkelmann, Zu der Arbeit des Herrn B. Woringer: Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern. 480
P. Duhem, Bemerkungen über eine Abhandlung des Herrn J. v. Zawidzki: Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische. 483

Referate.

Auerbach, F., Über die Härte der Metalle. Über die Elastizität und die Härte von krystallisierter, amorpher und wasserhaltiger Kieselsäure 498
Baly, E. C. C., Über die Destillation flüssiger Luft und die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phase. I. Theil: Bei konstantem Druck 493
Behrendsen, O., Das Verhalten des „Radiums" bei tiefer Temperatur 486
Bender, C., Brechungsexponenten normaler Salzlösungen. III. 485
Boltzmann, L., Über die Zustandsgleichung van der Waals 504
Bremer, G. J. W., Zusatz zu der Arbeit: Über einen Apparat zur Dichtebestimmung von pulverförmigen Substanzen 501
Bucherer, A. H., Zur Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte 498

Seite

Cohen, E., Elektromotorische Kraft des Westonelements, Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn W Marek 489
Couetie M., Über die osmotische Theorie der galvanischen Elemente 488
Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in der Zeit vom Februar 1899 bis Februar 1900 487
Donnan, F. G., Die relativen Effussionsgeschwindigkeiten von Argon, Helium und einigen anderen Gasen 493
Eckerlein, P. A., Über die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihre Abhängigkeit von der Temperatur (bei tiefen Temperaturen) 497
Elster, J., u. H. Geitel, Über Elektrizitätszerstreuung in der Luft 489
van Everdingen, E., Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen im Wismut 504
Gehrcke, E., Über die Wärmeleitung verdünnter Gase 487
Grüneisen, E., Über die Bestimmung des metallischen Wärmeleitvermögens und über sein Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit 497
Haga, H., u. C. H. Wind, Die Diffraktion der Röntgenstrahlen 504
Hemsalech, G. A., Über das Bandenspektrum des Aluminiums 487
Holborn, L., u. A. Day, Über das Luftthermometer bei hohen Temperaturen 490
Holleman, A. F., Studien über die Nitrobenzoësäuren 501
Job, Gasometrischer Apparat 488
Kamerlingh Onnes, H., Normalgasometer 505
Klemenčič, J., Über den inneren Widerstand des Westonelementes 488
Lang, R., Über die magnetische Kraft der Atome 491
Lewis, P., Über den Einfluss kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spektrum. II. 487
Derselbe, Über Fluorescenz und Nachleuchten bei der elektrischen Entladung in Stickstoff . 487
Lodge, O., Über den Streit hinsichtlich der Voltaschen Kontaktkraft 492
Lorentz, H. A., Vereinfachte Theorie der elektrischen und optischen Phänomene in bewegten Körpern 504
Derselbe, Die Aberrationstheorie von Stokes unter Annahme eines Äthers, welcher nicht in allen Teilen die nämliche Dichte besitzt 504
Lummer, O., u. E. Jahnke, Über die Spektralgleichung des schwarzen Körpers und des blanken Platins 500
Marx, E., Über den Potentialfall und die Dissociation in Flammengasen 494
Derselbe, Über das Hallsche Phänomen in Flammengasen 494
Meyer, St., Über die Additivität der Atomwärmen 486
Milner, S. R., Notiz über die Theorie des Lösungsdruckes 491
Moore, T. S., Die Umkehrbarkeit Voltascher Zellen 492
Quincke, G., Über die Dicke der Übergangsschichten (couches de passage) und die Wirkungsweite der Molekularkräfte 486
Rayleigh, Lord, Bemerkungen über das Gesetz der vollkommenen Strahlung 494
Reinganum, M., Theoretische Bestimmung des Verhältnisses von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle aus der Drudeschen Elektronentheorie 484
Riban, J., Über ein neues Gasometer mit konstantem und beliebig einzustellendem Druck . 488
Riecke, E., Über das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektrizität 489
Runge, C., Über das Spektrum des Radiums 490
Schmauss, A., Über anomale elektromagnetische Rotationsdispersion 486
Siertsema, L. H., Messungen über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in Sauerstoff bei verschiedenen Drucken 504
Spring, W., Über die Herstellung optisch leerer Flüssigkeiten 502
Derselbe, Über die Zerstreuung des Lichtes in Lösungen 502
Streintz, F., Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. I. Mitteilung: Die Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff und Graphit 496
Tammann, G., Über die Grenzen des festen Zustandes IV 484
Derselbe, Über die Grenzen des festen Zustandes V 499
Tayler, J. B., Die Bildungswärme von Legierungen 493
van der Waals, J. D., Über die Herleitung der Zustandsgleichung. 504

Bücherschau.

Börnstein, R., u. K. Scheel, Fortschritte der Physik im Jahre 1899. I. 509
Bütschli, O., Untersuchungen über die Mikrostruktur des erstarrten Schwefels 509
Bütschli, O., Untersuchungen über die Mikrostruktur der künstlichen und natürlichen Kieselsäuregallerten 510
Encyclopédie des Aide-Mémoire (Jaubert, Thomas) 508
Griesbach, H., Physikalisch-chemische Propädeutik II, 3. 509

Seite
Grimaux, R., et Ch. Gerhardt, Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance . 510
van't Hoff, J. H., Leçons de Chimie Physique III. 512
van't Hoff, J. H., Über die Entwickelung der exakten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert 507
Kayser, H., Handbuch der Spektroskopie I. 508
Klein, F., Über die Neueinrichtungen für Elektrotechnik und allgemeine technische Physik an der Universität Göttingen 505
Derselbe u. E. Riecke, Über angewandte Physik und Mathematik in ihrer Bedeutung für den Unterricht an höheren Schulen 505
Koppe's, K., Anfangsgründe der Physik. 24. Aufl. 509
Roozeboom, B. W. H., Die Bedeutung der Phasenlehre 509
Schultze-Tigges, A., Philosophische Propädeutik auf naturwissenschaftlicher Grundlage II. 512
van der Waals, J. D., Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes 507
Berichtigungen zu Bd. 35. 512

Heft 5.

Ausgegeben am 7. Dezember 1900.

R. Wegscheider, Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme. (Mit 1 Figur im Text.) 513
E. Cohen, Physikalisch-chemische Studien am Zinn. Dritte Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text.) 588
G. Bakker, Theorie der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes 598
P. S. Wedell-Wedellsborg, Über Poyntings Theorem. (Mit 1 Figur im Text.) 604
F. Haber, Nachtrag zu der zweiten Mitteilung über die Autoxydation . . 608
P. Gordan u. *W. Alexejeff*, Übereinstimmung der Formeln der Chemie und der Invariantentheorie 610

Referate.

van Aubel, E., Über die spezifischen Wärmen der Legierungen 640
Cohen, E., Das Westonelement 637
Gladstone, J. H., Über den Mangel an Gleichförmigkeit in der Wirkung von Kupferzinklegierungen auf Salpetersäure 638
Lenard, P., Über die Elektrizitätszerstreuung in ultraviolett durchstrahlter Luft 637
Mülfarth, P., Über Adsorption von Gasen an Glaspulver 638
Ramsay, W., u. M. W. Travers, Argon und seine Begleiter 634
Rose-Innes, J., Theorie des Gasthermometers mit konstantem Volumen 639
Wilson, H. A., Über die Erstarrungsgeschwindigkeit und Zähigkeit von unterkühlten Flüssigkeiten 639

Heft 6.

Ausgegeben am 31. Dezember 1900.

H. J. S. Sand, Über die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung, mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwickelung durch Elektrolyse einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure. (Mit 1 Figur im Text.) 641
E. Beckmann, Über Spektrallampen. III. (Mit 4 Figuren im Text.) . . . 652
Y. Osaka, Über die Birotation der d-Glukose 661
A. A. Noyes, Die genaue Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck. (Mit 3 Figuren im Text.) 707
J. von Zawidzki, Berichtigung 722
B. Woringer, Eine Erwiderung zu Herrn A. Winkelmanns Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern . 723

Referate.

Thomson, J. J., Die Entstehung der Ionen bei der Entladung der Elektrizität durch Gase . 725
Young, S., Über das Gesetz von Cailletet und Mathias und die kritische Dichte 725
Berichtigungen zu Bd. 35. 725
Autoren-Register zum XXXI.—XXXV. Band 726
Sach-Register zum XXXI.—XXXV. Band 743

Zur Frage über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte.

Von

Hans Jahn.

Briefliche und mündliche Mitteilungen sehr verehrter Freunde und Fachgenossen haben mich erkennen lassen, dass meine jüngst erschienene Abhandlung über das in der Überschrift genannte Problem[1]) zu mancherlei theoretischen Bedenken Anlass gegeben hat. Die Wichtigkeit der ganzen Frage wird es begreiflich erscheinen lassen, dass ich versuchen möchte, diese Bedenken zu zerstreuen, um so mehr als eine etwas abweichende rechnerische Verwertung meiner Versuchsresultate einige weitere Instanzen zur Klärung der Sachlage liefert. Von allem Anfang an aber sei mir die Bemerkung gestattet, dass es mir nicht eingefallen ist, eine neue Theorie aufzustellen. Ich habe im Gegenteil jede neue Annahme geflissentlich vermieden und mich damit begnügt, drei direkte Folgerungen der Theorie von Arrhenius an der Erfahrung zu prüfen. Dass ich mir dabei die „Sache zu einfach vorgestellt habe", wie mir gesagt worden ist, empfinde ich nicht als Vorwurf. Jede gesunde Naturforschung muss zunächst bestrebt sein, mit möglichst einfachen Annahmen ihr Auskommen zu finden. Man erweist einer Theorie gar keinen Dienst, wenn man sie ohne zwingende Notwendigkeit mit drückenden Hilfshypothesen belastet; giebt uns doch die Geschichte der exakten Wissenschaften mehr als ein Beispiel dafür, dass eine Theorie ihrem Verfall stets um so näher ist, je komplizierter sie wird.

Es fragt sich nun vor allen Dingen, ob die drei Formeln, die ich als unabweisliche Folgerungen der Theorie von Arrhenius betrachte: das Kohlrauschsche Gesetz, die Beziehung zwischen Beweglichkeit und Konzentration der Ionen einerseits, Leitvermögen und Überführungszahl andererseits, und endlich die Nernstschen Formeln für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente wirklich in der von mir

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

verwendeten Form vollkommen einwandfrei sind. Bezüglich der beiden ersten Formeln ist keinerlei Widerspruch laut geworden, bezüglich der Formeln von Nernst aber sind doch mancherlei Bedenken zu mir gedrungen.

Man hat mir eingewendet, Nernst hätte seine Formeln mit Hilfe des van't Hoffschen Gesetzes vom osmotischen Druck abgeleitet, und es wäre unstatthaft, ohne weiteres das Verhältnis der osmotischen Drucke durch das Verhältnis der Ionenkonzentrationen zu ersetzen. Ferner ist hervorgehoben worden, die Nernstschen Formeln in der von mir verwendeten Gestalt gälten nur für vollkommen dissociierte Elektrolyte, seien also für die Lösung der von mir angeregten Frage vollkommen unbrauchbar.

Die erstere Behauptung ist unwiderleglich. Nernst hat bei seinen bahnbrechenden theoretischen Untersuchungen sich stets des osmotischen Druckes bedient, um seine Formeln abzuleiten. Es fragt sich nur, ob dieser von Nernst eingeschlagene Weg der einzige ist, der zu den Formeln führt. Auf diese Frage antworte ich: Nein.

Betrachten wir eine cylindrische, gleichmässig temperierte Flüssigkeitssäule, deren Axe mit der x-Axe parallel sei, und in welcher die Konzentration der gelösten Molekeln sich längs der x-Axe stetig ändere, so werden sich die letzteren von den Stellen, wo ihnen eine grössere freie Energie eigentümlich ist, zu den Stellen geringerer Werte der freien Energie bewegen. Das Gefälle der freien Energie einer gelösten Molekel längs der x-Axe giebt uns die an jede Molekel angreifende treibende Kraft. Bezeichnen wir also die freie Energie einer gelösten Molekel mit F, so giebt:

$$-\frac{dF}{dx}$$

die auf jede gelöste Molekel wirkende treibende Kraft. Nun ist:

$$F = u - Ts,$$

wenn u den nur von der Temperatur und dem äusseren Druck abhängigen, von der Konzentration also auch von x unabhängigen Energieinhalt, s die Entropie einer gelösten Molekel, T die absolute Temperatur bezeichnet. Ferner ist nach Planck:

$$s = \sigma - R \log C,$$

wo R die bekannte Gaskonstante, C die Konzentration der gelösten Molekeln, σ eine von der Konzentration unabhängige Funktion des äusseren Druckes und der Temperatur bezeichnet.

Wir erhalten daher für die freie Energie einer in verdünnter Auflösung befindlichen Molekel:

$$F = u - T(\sigma - R \log C)$$

und sonach:

$$-\frac{dF}{dx} = -\frac{RT}{C}\frac{dC}{dx}.$$

Es wird also die Anzahl der während der Zeiteinheit die Flächeneinheit passierenden Molekeln gegeben durch den Ausdruck:

$$-wC\frac{dF}{dx} = -wRT\frac{dC}{dx},$$

wenn w die Beweglichkeit der betreffenden Molekeln bezeichnet.

Handelt es sich um die verdünnte Auflösung eines binären Elektrolyten, in der freie Kationen mit der Konzentration C_k und der Beweglichkeit u, freie Anionen mit der Konzentration C_a $(= C_k)$ und der Beweglichkeit v, endlich nicht dissociierte Molekeln mit der Beweglichkeit w und der Konzentration C entfallen sind, so erhalten wir für die durch das Konzentrationsgefälle während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Querschnittes getriebenen Anzahl jeder Art von Molekeln:

$$N_k' = -uRT\frac{dC_k}{dx},$$

$$N_a' = -vRT\frac{dC_a}{dx},$$

$$N' = -wRT\frac{dC}{dx}.$$

Beträgt ferner das Potential der gesamten freien Elektrizität φ, so werden die freien Ionen, aber auch nur diese, durch das Potentialgefälle ebenfalls getrieben, und zwar beträgt die durch das Potentialgefälle während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Querschnittes getriebene Anzahl der Ionen:

$$N_k'' = -u\varepsilon C_k\frac{d\varphi}{dx},$$

$$N_a'' = +v\varepsilon C_k\frac{d\varphi}{dx},$$

wenn ε die jeder Valenzstelle eines Ions eigentümliche elektrostatische Ladung bezeichnet.

Sonach enthalten wir für die Gesamtheit der während der Zeiteinheit die Flächeneinheit des Querschnittes passierenden Molekeln verschiedener Art:

$$N_k = -uRT\frac{dC_k}{dx} - u\varepsilon C_k\frac{d\varphi}{dx}$$

$$N_a = -vRT\frac{dC_a}{dx} + v\varepsilon C_a\frac{d\varphi}{dx},$$

$$N = -wRT\frac{dC}{dx}.$$

Für den etwa zustandekommenden Strom, so wie für die Doppelschichten, auf deren Bildung das Potentialgefälle längs des Konzentrationsgefälles beruht, sind nur die freien Ionen massgebend, wenn anders wir an der Theorie von Nernst festhalten wollen; die nicht dissociierten Molekeln kommen dabei garnicht in Betracht. Der Strom ferner kommt dadurch zustande, dass jedes Kation die Elektrizitätsmenge $+\varepsilon$, jedes Anion die Elektrizitätsmenge $-\varepsilon$ mit sich führt. Wir erhalten mithin für die Stromdichte:

$$J_x = -\varepsilon(u-v)\,RT\frac{dC_k}{dx} - \varepsilon^2(u+v)C_k\frac{d\varphi}{dx},$$

da ja: $$C_k = C_a$$

ist, und für den stromlosen Zustand:

$$-\frac{d\varphi}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{u-v}{u+v}\frac{1}{C_k}\frac{dC_k}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{u-v}{u+v}\frac{d(\log C_k)}{dx}.$$

Das ist die Differentialgleichung von Nernst, die wir also ohne Benutzung des Gesetzes vom osmotischen Druck gewonnen haben.

Man wende nicht ein, dass die für die obige Ableitung benutzte Planck'sche Gleichung nur für sehr verdünnte Lösungen gilt. Auch das van't Hoff'sche Gesetz vom osmotischen Druck, durch dessen Anwendung allein man auf dem von Nernst betretenen Wege zu integrabelen Gleichungen gelangen kann, gilt nur für verdünnte Lösungen, und zwar ist das Gebiet der Gültigkeit der beiden Gruppen von Gleichungen vollkommen identisch, da das van't Hoff'sche Gesetz eine direkte Folgerung der Planck'schen Gleichungen ist. Es muss überhaupt hervorgehoben werden, dass wir leider bis heute auf die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen angewiesen sind, so wie wir über die molekulare Konstitution des gelösten Körpers irgend etwas erfahren wollen. Denn nur für verdünnte Lösungen kennen wir die Abhängigkeit der für das Gleichgewicht massgebenden Funktion von der Konzentration des gelösten Körpers. Das Gleichgewichtsgesetz ist aber für verdünnte Lösungen dasselbe, gleichviel, ob in demselben Konzentrationen (Planck) oder osmotische Drucke (van't Hoff) figurieren, denn das einzige, was wir von dem osmotischen Drucke wissen, ist, dass er in verdünnten Lösungen der Konzentration des gelösten Körpers proportional ist. Gewiss können wir den osmotischen Druck, die Gefrierpunktserniedrigung,

die Siedepunktserhöhung und die Dampfdruckerniedrigung für eine Lösung beliebiger Konzentration thermodynamisch berechnen. Allein alle diese Formeln enthalten eine Funktion des Druckes, der Temperatur und der Konzentration, die wir nicht kennen. Eliminieren wir diese Funktion etwa mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung aus der Formel für den osmotischen Druck, so eliminieren wir damit alles auf die molekulare Konstitution des gelösten Körpers Bezügliche, erhalten also eine Formel, mit der gerade für die Lösung der von der Dissociationstheorie aufgeworfenen Fragen gar nichts anzufangen ist. Man hat sich diesen Thatbestand in der letzten Zeit nicht immer mit der wünschenswerten Klarheit vor Augen gehalten.

Um nun die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen zu erhalten, in denen die Kationen die Konzentration C_k, bezw. C_k' haben, müssen wir die oben abgeleitete Differentialgleichung integrieren, und zwar ist die Integration auszudehnen über die Übergangsschicht, in welcher die beiden Konzentrationen ineinander übergehen. Bezüglich der Länge dieser Übergangsschicht brauchen wir nur die eine Beschränkung einzuführen, dass zu beiden Teilen derselben eine genügend dicke Schicht der beiden unveränderten Lösungen vorhanden ist, damit die Elektroden von Lösungen konstanter Konzentration bespült sind. Das ist Aufgabe des Experimentators, die Konzentrationselemente, mit denen er messen will, so zu disponieren, dass diese Bedingung erfüllt ist. Im übrigen ist die Integration direkt durchzuführen, solange der Faktor $\frac{u-v}{u+v}$, also die Überführungszahl des Kations konstant ist, und solange C_k längs der Übergangsschicht eine stetige Funktion der x ist. Durch die Diffusion der Ionen und der nicht dissociierten Molekeln wird die Übergangsschicht sich strecken, da sich in derselben wegen der wechselnden Gesamtkonzentration neue Gleichgewichte herstellen. Wir brauchen aber, um die Integration unserer Differentialgleichung durchführen zu können, das Gesetz, das diese Gleichgewichte regiert, nicht zu kennen, wenn nur die Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten und damit auch die Konzentration der freien Ionen längs der Übergangsschicht eine stetige Funktion der x ist. Etwas anderes ist es natürlich, wenn man auch den nicht dissociierten Molekeln eine Rolle bei dem Zustandekommen der Potentialdifferenz zuschreibt, wodurch man einfach den Boden der Arrheniusschen Theorie verlassen würde; oder wenn man in den Nernstschen Formeln die zunächst unbekannte Konzentration der freien Ionen durch die auf chemischem Wege zu ermittelnde Gesamtkonzentration des Elektrolyten ersetzen will. Das ist natürlich nur möglich,

$$N_a = -vRT\frac{dC_a}{dx} + v\varepsilon C_a\frac{d\varphi}{dx},$$

$$N = -wRT\frac{dC}{dx}.$$

Für den etwa zustandekommenden Strom, so wie für die Doppelschichten, auf deren Bildung das Potentialgefälle längs des Konzentrationsgefälles beruht, sind nur die freien Ionen massgebend, wenn anders wir an der Theorie von Nernst festhalten wollen; die nicht dissociierten Molekeln kommen dabei garnicht in Betracht. Der Strom ferner kommt dadurch zustande, dass jedes Kation die Elektrizitätsmenge $+\varepsilon$, jedes Anion die Elektrizitätsmenge $-\varepsilon$ mit sich führt. Wir erhalten mithin für die Stromdichte:

$$J_x = -\varepsilon(u-v)\,RT\frac{dC_k}{dx} - \varepsilon^2(u+v)C_k\frac{d\varphi}{dx},$$

da ja: $$C_k = C_a$$

ist, und für den stromlosen Zustand:

$$-\frac{d\varphi}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{u-v}{u+v}\frac{1}{C_k}\frac{dC_k}{dx} = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{u-v}{u+v}\frac{d(\log C_k)}{dx}.$$

Das ist die Differentialgleichung von Nernst, die wir also ohne Benutzung des Gesetzes vom osmotischen Druck gewonnen haben.

Man wende nicht ein, dass die für die obige Ableitung benutzte Planck'sche Gleichung nur für sehr verdünnte Lösungen gilt. Auch das van't Hoff'sche Gesetz vom osmotischen Druck, durch dessen Anwendung allein man auf dem von Nernst betretenen Wege zu integrabelen Gleichungen gelangen kann, gilt nur für verdünnte Lösungen, und zwar ist das Gebiet der Gültigkeit der beiden Gruppen von Gleichungen vollkommen identisch, da das van't Hoff'sche Gesetz eine direkte Folgerung der Planck'schen Gleichungen ist. Es muss überhaupt hervorgehoben werden, dass wir leider bis heute auf die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen angewiesen sind, so wie wir über die molekulare Konstitution des gelösten Körpers irgend etwas erfahren wollen. Denn nur für verdünnte Lösungen kennen wir die Abhängigkeit der für das Gleichgewicht massgebenden Funktion von der Konzentration des gelösten Körpers. Das Gleichgewichtsgesetz ist aber für verdünnte Lösungen dasselbe, gleichviel, ob in demselben Konzentrationen (Planck) oder osmotische Drucke (van't Hoff) figurieren, denn das einzige, was wir von dem osmotischen Drucke wissen, ist, dass er in verdünnten Lösungen der Konzentration des gelösten Körpers proportional ist. Gewiss können wir den osmotischen Druck, die Gefrierpunktserniedrigung,

die Siedepunktserhöhung und die Dampfdruckerniedrigung für eine Lösung beliebiger Konzentration thermodynamisch berechnen. Allein alle diese Formeln enthalten eine Funktion des Druckes, der Temperatur und der Konzentration, die wir nicht kennen. Eliminieren wir diese Funktion etwa mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung aus der Formel für den osmotischen Druck, so eliminieren wir damit alles auf die molekulare Konstitution des gelösten Körpers Bezügliche, erhalten also eine Formel, mit der gerade für die Lösung der von der Dissociationstheorie aufgeworfenen Fragen gar nichts anzufangen ist. Man hat sich diesen Thatbestand in der letzten Zeit nicht immer mit der wünschenswerten Klarheit vor Augen gehalten.

Um nun die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen zu erhalten, in denen die Kationen die Konzentration C_k, bezw. C_k' haben, müssen wir die oben abgeleitete Differentialgleichung integrieren, und zwar ist die Integration auszudehnen über die Übergangsschicht, in welcher die beiden Konzentrationen ineinander übergehen. Bezüglich der Länge dieser Übergangsschicht brauchen wir nur die eine Beschränkung einzuführen, dass zu beiden Teilen derselben eine genügend dicke Schicht der beiden unveränderten Lösungen vorhanden ist, damit die Elektroden von Lösungen konstanter Konzentration bespült sind. Das ist Aufgabe des Experimentators, die Konzentrationselemente, mit denen er messen will, so zu disponieren, dass diese Bedingung erfüllt ist. Im übrigen ist die Integration direkt durchzuführen, solange der Faktor $\frac{u-v}{u+v}$, also die Überführungszahl des Kations konstant ist, und solange C_k längs der Übergangsschicht eine stetige Funktion der x ist. Durch die Diffusion der Ionen und der nicht dissociierten Molekeln wird die Übergangsschicht sich strecken, da sich in derselben wegen der wechselnden Gesamtkonzentration neue Gleichgewichte herstellen. Wir brauchen aber, um die Integration unserer Differentialgleichung durchführen zu können, das Gesetz, das diese Gleichgewichte regiert, nicht zu kennen, wenn nur die Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten und damit auch die Konzentration der freien Ionen längs der Übergangsschicht eine stetige Funktion der x ist. Etwas anderes ist es natürlich, wenn man auch den nicht dissociierten Molekeln eine Rolle bei dem Zustandekommen der Potentialdifferenz zuschreibt, wodurch man einfach den Boden der Arrheniusschen Theorie verlassen würde; oder wenn man in den Nernstschen Formeln die zunächst unbekannte Konzentration der freien Ionen durch die auf chemischem Wege zu ermittelnde Gesamtkonzentration des Elektrolyten ersetzen will. Das ist natürlich nur möglich,

wenn man das Gesetz des Gleichgewichts zwischen dissociierten und nichtdissociierten Molekeln kennt.

Wie man die Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden und den Lösungen ohne Benutzung des Gesetzes vom osmotischen Druck berechnen kann, habe ich an anderer Stelle entwickelt[1]).

So viel über die Nernstschen Formeln, diese unstreitig glänzendste und fruchtbarste Anwendung der Dissociationstheorie.

Ich wende mich nunmehr zu einem zweiten Einwand. Ich habe versucht, für die drei von mir durchgemessenen Elektrolyte, Kaliumchlorid, Salzsäure und Natriumchlorid, die Dissociationskonstante zu berechnen unter der Voraussetzung, dass die genannten Elektrolyte in einer ca. $^1/_{600}$-normalen Lösung vollkommen dissociiert sind. Diese letztere Annahme hat Bedenken, und zwar vollkommen berechtigte Bedenken erregt. Es kann von einer wirklich totalen Dissociation in der $^1/_{600}$-normalen Lösung nicht die Rede sein, sondern es kann sich hier nur um eine Annäherung handeln — was ich ja in meiner Abhandlung hervorgehoben habe.

Man kann nun aber diese Annahme ruhig fallen lassen und durch eine sehr einfache Rechnung zu den wahren Dissociationsgraden der Elektrolyte, wenigstens für sehr verdünnte Lösungen derselben gelangen.

Aus den gemessenen elektromotorischen Kräften erhalten wir das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$ in zwei verschieden konzentrierten Lösungen. Die durch chemische Analyse festgestellte Gesamtkonzentration des Elektrolyten in den beiden Lösungen betrage C_0, bezw. C_0'. Gilt die thermodynamisch abgeleitete Gleichgewichtsbedingung, so muss:

$$\frac{C_1^2}{C_0 - C_1} = \frac{C_2^2}{C_0' - C_2}$$

sein. Nun ist aber:

$$C_1 = C_2 \frac{C_1}{C_2},$$

und durch Einsetzen dieses Wertes geht die Gleichgewichtsbedingung über in:

$$\frac{\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2}{C_0 - C_2\left(\frac{C_1}{C_2}\right)} = \frac{1}{C_0' - C_2},$$

oder:

$$C_2 = \frac{C_0'\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2 - C_0}{\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2 - \frac{C_1}{C_2}}.$$

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 403 (1898).

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich also die Konzentration der Ionen in der verdünntesten Lösung berechnen, wenn C_0, C_0', sowie $\frac{C_1}{C_2}$ bekannt ist. Gilt die Gleichgewichtsbedingung, so müssen sich bei Einsetzen der verschiedenen koordinierten Werte von C_0 und $\frac{C_1}{C_2}$ angenähert dieselben Werte für C_2 ergeben.

Ich habe diese Rechnung ausgeführt unter Benutzung des neuerdings korrigierten elektrochemischen Äquivalents des Silbers (0·01117), wodurch: $\varepsilon = 9663$ wird. Die Bezeichnung der einzelnen Kolumnen der nachstehenden Tabelle wird nach dem Vorhergehenden unmittelbar verständlich sein.

Tabelle 1.

C_0 Mol	E Volt	$\frac{C_1}{C_2}$	C_2
Kaliumchlorid ($C_0' = 0{\cdot}0016697$ Mol).			
0·033494	0·07028	16·8404	0·001667
0·016693	0·05424	8·8401	0·001642
0·011138	0·04497	6·0911	0·001639
0·0083294	0·03844	4·6855	0·001640
0·0067000	0·03330	3·8112	0·001638
0·0055685	0·02895	3·2001	0·001638
Salzsäure ($C_0' = 0{\cdot}0016653$ Mol).			
0·033418	0·11955	17·9963	0·001654
0·016649	0·09235	9·3240	0·001655
0·011129	0·07664	6·3776	0·001651
0·0083149	0·06487	4·7983	0·001648
0·0066859	0·05614	3·8853	0·001646
0·0055611	0·04884	3·2567	0·001647
Natriumchlorid ($C_0' = 0{\cdot}0016738$ Mol).			
0·033439	0·05614	17·0222	0·001656
0·016734	0·04360	9·0374	0·001652
0·011172	0·03608	6·1823	0·001648
0·0083642	0·03073	4·7188	0·001647
0·0066860	0·02652	3·8152	0·001646

Wie man sieht, gehorchen in allen drei Reihen die beiden konzentrierteren Lösungen dem Gesetz nicht; für die verdünnteren Lösungen jedoch — von etwa $^1/_{90}$-normal abwärts — trifft das Gesetz mit grosser Annäherung zu.

Setzen wir für die verdünnteste Lösung von

Kaliumchlorid	$C_2 = 0{\cdot}001639$
Salzsäure	$C_2 = 0{\cdot}001648$
Natriumchlorid	$C_2 = 0{\cdot}001647$

so ergeben sich für die übrigen Lösungen die folgenden Werte für die Konzentrationen der Ionen:

Tabelle 2.

C_0	C_1	$C_0 - C_1$	$C_{1\,(\text{berechnet})}$
		Kaliumchlorid.	
0·011138	0·009983	0·08629	0·009990
0·0083294	0·007680	0·09074	0·007655
0·0067000	0·006247	0·08606	0·006250
0·0055685	0·005245	0·08501	0·005252
		Mittel 0·08702	
		Salzsäure.	
0·011129	0·01051	0·1785	0·01043
0·0083149	0·007908	0·1535	0·007914
0·0066859	0·006403	0·1449	0·006422
0·0055611	0·005367	0·1485	0·005376
		Mittel 0·1564	
		Natriumchlorid.	
0·011172	0·01018	0·10472	0·01016
0·0083642	0·007772	0·10200	0·007771
0·0066860	0·006284	0·09815	0·006296
		Mittel 0·10162	

Unter $C_{1\,(\text{berechnet})}$ sind die mit Hilfe des Mittelwertes der Dissociationskonstante berechneten Ionenkonzentrationen zusammengestellt. Dieselben stimmen mit den gefundenen Werten sehr angenähert überein.

Mit voller Schärfe trifft das Gesetz auch für diese sehr verdünnten Lösungen nicht zu, denn die Zahlen zeigen noch immer einen schwachen Gang. Ob das an Versuchsfehlern liegt oder in der Natur der Dinge begründet ist, müssen die Messungen mit noch verdünnteren Lösungen zeigen, die ich in Angriff genommen habe.

So viel glaube ich aber aus der obigen Tabelle folgern zu dürfen, dass das Ostwaldsche Gesetz auch für stark dissociierte Elektrolyte mit grosser Annäherung gilt. Freilich nur für sehr verdünnte Lösungen derselben; es widerspricht das aber durchaus nicht der Theorie, da ja alle unsere thermodynamischen Gesetze Grenzgesetze sind, die nur für sehr verdünnte Lösungen zutreffen können.

Und wie steht es nun, so wird man schliesslich fragen, mit der Abhängigkeit oder Unabhängigkeit der Beweglichkeit der Ionen von ihrer Konzentration? Wir können diese Frage nunmehr direkt beantworten, da wir für die verdünnteren Lösungen der untersuchten Elektrolyte die wahre Konzentration der Ionen mit grosser Annäherung ermittelt haben

Wir brauchen zu dem Ende nur die aus dem Leitvermögen und der Überführungszahl berechneten Werte für das Produkt aus der Beweglichkeit und der Konzentration der Kationen durch die bezüglichen Werte der Ionenkonzentrationen zu dividieren. Dadurch erhalten wir die folgenden Werte:

Tabelle 3.

C_0	C_1	$u\,C_1 \times 10^5$	$u \times 10^5$
	Kaliumchlorid.		
0·011138	0·009990	0·69947	70·02
0·0083294	0·007655	0·52687	68·83
0·0067000	0·006250	0·42592	68·15
0·0055685	0·005252	0·35540	67·67
0·0016697	0·001639	0·10874	66·35
	Salzsäure.		
0·011129	0·01043	3·5181	337·31
0·0083149	0·007914	2·6380	333·33
0·0066859	0·006422	2·1263	331·10
0·0055611	0·005376	1·7719	329·60
0·0016653	0·001648	0·53595	325·22
	Natriumchlorid.		
0·011172	0·01016	0·46468	45·74
0·0083642	0·007771	0·35077	45·14
0·0066860	0·006296	0·28203	44·80
0·0016738	0·001647	0·072554	44·05

Also selbst für diese ausserordentlich verdünnten Lösungen ist die Beweglichkeit der Ionen noch keineswegs konstant, sondern dieselbe sinkt beständig mit abnehmender Konzentration der Ionen.

Die Untersuchung der Frage, ob ein Gesetz und welches Gesetz die Beweglichkeit der Ionen mit ihrer Konzentration verknüpft, möchte ich vertagen, bis ein ausgedehnteres Beobachtungsmaterial vorliegt.

Die vorstehenden Überlegungen und Rechnungen erweisen also, dass für sehr verdünnte Lösungen stark dissociierter Elektrolyte das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz mit grosser Annäherung zutrifft. Sie erweisen des weiteren, dass selbst in sehr verdünnten Lösungen die Beweglichkeit der Ionen mit der Konzentration derselben veränderlich ist, so dass also selbst für so hohe Verdünnungen das Leitvermögen als Mass für den Dissociationsgrad absolut zu verwerfen ist.

Wie die Sachen augenblicklich liegen, eröffnen uns die Nernstschen Formeln den einzigen Weg, über den Dissociationsgrad eines stark dissociierten Elektrolyten etwas Zuverlässiges zu erfahren, und zwar be-

schränkt sich die strenge Gültigkeit dieser Formeln auf sehr viel verdünntere Lösungen, als man bisher wohl allgemein angenommen hat. Über die Richtung, in der die Theorie zu modifizieren ist, um auch konzentriertere Lösungen der Ionen ihren Gesetzen zu unterwerfen, wage ich heute auch keine Mutmassung zu äussern. Dieses Gebiet ist mir zu schlüpfrig, vor allen Dingen besitze ich nicht die genügende Lebhaftigkeit der Phantasie, um das „Spiel der Ionen" so bis in die kleinsten Einzelheiten zu durchschauen, wie es einigen unserer jüngeren Theoretiker gegeben zu sein scheint.

Berlin, August 1900.

Die Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Elektrolyten.

Von

J. J. van Laar.

Ich beabsichtige, im folgenden eine kurze Übersicht zu geben der von van't Hoff und mir hergeleiteten Formeln für die Lösungswärme bei Elektrolyten, und nochmals hervorzuheben, welcher Art und von welcher Grössenordnung die Abweichung bei den betreffenden Formeln ist.

1. Die Herleitung meiner Formel ist wie folgt.

Beim Gleichgewicht zwischen gelöster Substanz und Lösung ist:

$$-\psi_a + \psi_b = 0,$$

wenn ψ_a das molekulare Potential der gelösten Substanz ausserhalb der Lösung, und ψ_b das molekulare Potential der gelösten Substanz in der Lösung ist. Hierin ist:

$$\psi_b = \psi_b' - R \log \frac{(1-\alpha)s}{\gamma},$$

wenn s die molekulare Sättigungskonzentration der gelösten Substanz ist (z. B. im g-Mol auf 1000 g Lösungsmittel), α ihr elektrolytischer Dissociationsgrad, so dass $(1-\alpha)s$ die molekulare Konzentration des nicht-dissociierten Anteils der gelösten Substanz ist, und γ die totale Molekülzahl (Lösungsmittel + gelöste Substanz) auf 1000 g Lösungsmittel. Differenzieren wir nun $-\psi_a + \psi_b = 0$ total nach der Temperatur T, so wird:

$$\frac{\partial}{\partial T}(-\psi_a + \psi_b)_{s\ \text{konst.}} + \frac{\partial}{\partial s}\left(-\psi + \psi_b' - R \log \frac{(1-\alpha)s}{\gamma}\right)_{T\text{konst.}} \frac{ds}{dT} = 0.$$

Nach einem bekannten Satz ist weiter:

$$\frac{\partial}{\partial T}(-\psi_a + \psi_b)_{s\ \text{konst.}} = \frac{L_s}{T^2},$$

wenn L_s die totale molekulare Lösungswärme ist bei der Sättigungskonzentration s (d. i. also die Wärme pro Mol, wenn ds Mol Substanz in der gesättigten Lösung gelöst werden).

Ferner ist bei verdünnten Lösungen $-\psi_a+\psi_b'$ unabhängig von der Konzentration s zu setzen, und ist auch γ angenähert davon unabhängig, so dass:

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(-\psi_a+\psi_b'-R\log\frac{(1-\alpha)s}{\gamma}\right)_{T\text{ konst.}} = -R\frac{\partial}{\partial s}\left[\log(1-\alpha)s\right]_{T\text{ konst.}}$$

Wir bekommen somit:

$$\frac{L_s}{T^2}-R\frac{\partial}{\partial s}\left[\log(1-\alpha)s\right]_{T\text{ konst.}}\frac{ds}{dT}=0,$$

oder:

$$L_s = RT^2\cdot\frac{\partial}{\partial s}\left[\log(1-\alpha)s\right]_{T\text{ konst.}}\frac{ds}{dT}. \qquad \text{(van Laar I)}$$

Dies ist die Formel für die Lösungswärme in verdünnten Lösungen. Dieselbe führt sogleich zu der Formel, welche ich im Jahre 1895 (Diese Zeitschr. **17**, 545) hergeleitet habe. Denn es ist z. B. bei binären Elektrolyten in verdünnter Lösung:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}s = K,$$

wenn das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gültig ist [und, wie wir seit den klassischen Untersuchungen Jahns wissen (Diese Zeitschr. **33**, 545), besteht kein anderes Verdünnungsgesetz], so dass leicht gefunden wird, dass

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial s}\right)_{T\text{ konst.}} = -\frac{1}{s}\frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha}$$

wird. Und da:

$$\frac{\partial}{\partial s}\left[\log(1-\alpha)s\right]_{T\text{ konst.}} = -\frac{1}{1-\alpha}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial s}\right)_{T\text{ konst.}}+\frac{1}{s}$$

ist, so wird:

$$\frac{\partial}{\partial s}\left[\log(1-\alpha)s\right]_{T\text{ konst.}} = \frac{1}{s}\frac{\alpha}{2-\alpha}+\frac{1}{s} = \frac{1}{s}\frac{2}{2-\alpha},$$

und es kann folglich (I) ersetzt werden durch:

$$L_s = RT^2\cdot\frac{2}{2-\alpha}\cdot\frac{d\log s}{dT}, \qquad \text{(van Laar Ia)}$$

also die früher von mir gegebene Formel[1]).

Da (T konst.):

$$i\frac{\partial\log is}{\partial s} = i\left(\frac{1}{i}\frac{\partial i}{\partial s}+\frac{1}{s}\right) = \frac{\partial i}{\partial s}+\frac{i}{s} = \frac{\partial\alpha}{\partial s}+\frac{1+\alpha}{s},$$

[1]) Sogar Noyes hat in seinem Aufsatz gegen meine Formel (Diese Zeitschrift **26**, 699. 1898) merkwürdigerweise die Richtigkeit derselben anerkannt, falls das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gültig ist (siehe Seite 705). Es wurde jedoch von mir niemals ein anderes Verdünnungsgesetz vorausgesetzt.

weil bei binären Elektrolyten $i = 1 + \alpha$, so wird, wenn wir den Wert von $\frac{\partial \alpha}{\partial s}$ einsetzen:

$$i\frac{\partial \log is}{\partial s} = -\frac{1}{s}\frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha} + \frac{1+\alpha}{s} = \frac{1}{s}\frac{2}{2-\alpha},$$

und es kann mit Rücksicht auf (Ia) unsere Gleichung (I) noch in folgender Form geschrieben werden:

$$L_s = RT^2 . i\left(\frac{\partial \log is}{\partial s}\right)_{T\text{ konst.}} \frac{ds}{dT}. \qquad \text{(van Laar Ib)}$$

Die drei Formeln (I), (Ia) und (Ib) sind somit identisch.

2. Jetzt ersieht man sogleich die Abweichung in der van't Hoffschen Formel. Dieselbe lautet nämlich:

$$L_s = RT^2 . i\frac{d \log is}{dT}, \qquad \text{(van't Hoff II)}$$

und wir sehen, dass statt $\left(\frac{\partial \log is}{\partial s}\right)_{T\text{ konst.}} \frac{ds}{dT}$ geschrieben ist:

$$\frac{d \log is}{dT} = \left(\frac{\partial \log is}{\partial s}\right)_{T\text{ konst.}} \frac{ds}{dT} + \left(\frac{\partial \log is}{\partial T}\right)_{s\text{ konst.}}.$$

Bei van't Hoff kommt also ein Glied mehr vor, nämlich $\left(\frac{\partial \log is}{\partial T}\right)_{s\text{ konst.}}$, aber dieses Glied steht durch $\left(\frac{\partial \log i}{\partial T}\right)_{s\text{ konst.}}$ mit der Dissociationswärme in Relation, welche Wärme jedoch in den allermeisten Fällen gegen die erheblich grössere totale Lösungswärme (in welcher die Dissociationswärme ebenfalls vorkommt) vernachlässigbar ist. Die van't Hoffsche Formel wird sich somit praktisch mit der meinigen vollkommen decken müssen, und die Ursache, dass dennoch beide Formeln, bei der Vergleichung mit dem Experiment, Abweichungen ergeben, liegt denn auch nicht in diesen Formeln selbst, sondern in den Fehlern, bei der Integration begangen. Diese Thatsache, erst vor kurzem von mir entdeckt, werde ich im folgenden darlegen.

3. Die Formel (van Laar I) kann nur integriert werden, wenn der partielle Differentialquotient zu einem totalen gemacht wird, wenn also statt I geschrieben wird:

$$L_s = RT^2\left[\frac{\partial}{\partial s}\log[(1-\alpha)s]_{T\text{ konst.}}\frac{ds}{dT} + \frac{\partial}{\partial T}[\log(1-\alpha)s]_{s\text{ konst.}}\right],$$

oder:

$$L_s = RT^2\frac{d}{dT}\log[(1-\alpha)s].$$

Es wird dann ein ähnlicher (sehr geringer) Fehler begangen als bei der van't Hoffschen Formel. Aber jetzt geht sogleich hervor (L_s konstant gedacht zwischen T_1 und T_2):

$$L_s = RT_1T_2\,\frac{\log(1-\alpha_2)s_2 - \log(1-\alpha)s_1}{T_2-T_1}. \qquad \text{(van Laar I}^{\text{int}}\text{)}$$

Die Formel (van Laar I^a) kann nur integriert werden, wenn während des Integrationsintervalles nicht nur L_s, sondern auch der Faktor $\frac{2}{2-\alpha}$ konstant vorausgesetzt wird. Man bekommt dann (α_m = Mittelwert α zwischen α_1 und α_2):

$$L_s = RT_1T_2\,\frac{2}{2-\alpha_m}\,\frac{\log s_2 - \log s_1}{T_2-T_1}. \qquad \text{(van Laar I}^{\text{a int}}\text{)}$$

Jetzt ist aber nicht wie in I^{int} ein geringer, vernachlässigbarer Fehler, sondern ein ziemlich bedeutender Fehler gemacht.

Wird (van Laar I^b) integriert, so muss wiederum erst geschrieben werden:

$$L_s = RT^2.i\left[\left(\frac{\partial \log is}{\partial s}\right)_{T\text{ konst.}}\frac{ds}{dT} + \left(\frac{\partial \log is}{\partial T}\right)_{s\text{ konst.}}\right],$$

oder:

$$L_s = RT^2 i\,\frac{d\log is}{dT},$$

mit einem wiederum vernachlässigbaren Fehler. Doch ebenso wie bei I$^{\text{a int}}$ muss jetzt wiederum ein erheblicher Fehler gemacht werden, da während der Integration i unverändert vorausgesetzt werden muss. Man bekommt dann (i_m = Mittelwert zwischen i_1 und i_2):

$$L_s = RT_1T_2\,i_m\,\frac{\log i_2s_2 - \log i_1s_1}{T_2-T_1}. \qquad \text{(van Laar I}^{\text{b int}}\text{)}$$

Offenbar giebt die van't Hoffsche Formel II mit den gleichen bedeutenden Fehler:

$$L_s = RT_1T_2\,i_m\,\frac{\log i_2s_2 - \log i_1s_1}{T_2-T_1}. \qquad \text{(van't Hoff II}^{\text{int}}\text{)}$$

4. Die Sache verhält sich somit folgenderweise.

(Mit f wird ein geringer, vernachlässigbarer Fehler bezeichnet, mit F ein erheblicher, unvernachlässigbarer Fehler.)

Differentialformeln.			Integralformeln.		
van Laar I	(Fehler 0)	identisch	van Laar I^{int}	(Fehler f_2)	identisch
„ I^a	(„ 0)		„ I$^{\text{a int}}$	(„ F_1)	
„ I^b	(„ 0)		„ I$^{\text{b int}}$	(„ (f_1+F_2))	
van't Hoff II	(„ f_1)		van't Hoff II^{int}	(„ (f_1+F_2))	

Nun werden bis jetzt in der Praxis nur die Formeln:

van Laar $I^{a\,int}$ (Fehler F_1)
van't Hoff II^{int} („ $f_1 + F_2$)

verwendet, und wir ersehen, dass beide Integralformeln einen (durch die Integration entstanden) nicht vernachlässigbaren Fehler enthalten.

Nur die — jetzt zum erstenmal von mir publizierte — Integralformel van Laar I^{int} (Fehler f_2) enthält einen vernachlässigbaren Fehler, und ist somit den beiden anderen vorzuziehen.

5. Zum Schluss werde noch van Laar $I^{a\,int}$, van't Hoff II^{int}, van Laar I^{int} mit einigen wenigen Versuchsdaten verglichen.

Für die Werte von α sind wir gezwungen, die elektrisch bestimmten Werte zu benutzen, obgleich Jahn gezeigt hat, dass dieselben bei stark dissociierten Elektrolyten nicht genau sind. Doch wird, da wir mit Differenzen zu rechnen haben, der dadurch gemachte Fehler nicht sehr gross sein.

Essigsaures Silber.

Nach Fr. van Maarseveen (Dissertation, 1897, Seite 14[1])) ist:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{bei } t_2 = 30^0 & s_2 = 1{\cdot}2132 \\ \text{„ } t_1 = 20^0 & s_1 = 1{\cdot}0351 \end{array}\right\},$$

somit:
$$\frac{\log^{10} s_2 - \log^{10} s_1}{t_2 - t_1} = 0{\cdot}006895.$$

Weiter ist:

$$RT_1 T_2 \times 2{\cdot}3026 = 1{\cdot}997 \times 293{\cdot}2 \times 303{\cdot}2 \times 2{\cdot}3026 = 4088 \times 10^2.$$

Für α_{25^0} wurde gefunden (Seite 17) 0·713.

Und da α von 25—35° um circa 0·030 abnimmt[2]), so kann gesetzt werden:

$$\alpha_{20^0} = 0{\cdot}728$$
$$\alpha_{30^0} = 0{\cdot}698.$$

Nach der Formel van Laar $I^{a\,int}$, nämlich:

$$L_s = RT_1 T_2 \frac{2}{2 - \alpha_m} \frac{\log s_2 - \log s_1}{T_2 - T_1},$$

wird:

$$L_s = 4088 \times 10^2 \times 1{\cdot}554 \times 0{\cdot}006895 = \underline{4380}\ \text{g-Kal.}$$

Nach der Formel van't Hoff II^{int}, nämlich:

$$L_s = RT_1 T_2\ i_m \frac{\log i_2 s_2 - \log i_1 s_1}{T_2 - T_1},$$

---

[1]) Siehe auch Goldschmidt, Diese Zeitschr. **25**, 91 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **17**, 297. 298. 548 (1895).

oder: $$L_s = RT_1\,T_2\,i_m\left[\frac{\log s_2 - \log s_1}{T_2 - T_1} + \frac{\log i_2 - \log i_1}{T_2 - T_1}\right],$$

wird:

$$L_s = 4088 \times 10^2 \times 1{\cdot}713\,(0{\cdot}006895 - 0{\cdot}000760) = \underline{4296}\text{ g-Kal.}$$

Endlich wird nach der Formel van Laar I^{int}, nämlich:

$$L_s = RT_1T_2\,\frac{\log(1-\alpha_2)s_2 - \log(1-\alpha_1)s_1}{T_2 - T_1},$$

oder:

$$L_s = RT_1T_2\left[\frac{\log s_2 - \log s_1}{T_2 - T_1} + \frac{\log(1-\alpha_2) - \log(1-\alpha_1)}{T_2 - T_1}\right],$$

gefunden:

$$L_s = 4088 \times 10^2\,(0{\cdot}006895 + 0{\cdot}004544) = \underline{4676}\text{ g-Kal.}$$

Wir haben demnach:

	Berechnet	Gefunden	Δ
II^{int} (van't Hoff)	4296	4613	− 317
$I^{a\ int}$ (van Laar)	4380	„	− 233
I^{int} (van Laar)	4676	„	+ 63

Der experimentell gefundene Wert 4613 g-Kal. ist von Fr. van Maarseveen (loc. cit. Seite 24).

Wie man sieht, stimmt nur der mit meiner letzteren Formel I^{int} berechnete Wert genügend mit dem experimentell bestimmten Wert überein. Bemerken wir, dass der Wert 4613 der Mittelwert war von drei Versuchen, welche gegenseitig um 53 g-Kal. abweichen (unsere Differenz ist 63 g-Kal.).

Propionsaures Silber.

Hier wurde von Fr. v. Maarseveen gefunden (loc. cit. Seite 30):

$$\left.\begin{array}{ll} \text{bei } t_2 = 30^0 & s_2 = 0{\cdot}9697 \\ \text{„ } t_1 = 20^0 & s_1 = 0{\cdot}8480 \end{array}\right\},$$

somit: $$\frac{\log^{10} s_2 - \log^{10} s_1}{t_2 - t_1} = 0{\cdot}005824.$$

Für L_{25^0} wurde gefunden (Seite 31) 0·744, während die Abnahme zwischen 25 und 35°[1]) etwa 0·025 beträgt. Nehmen wir also:

$$L_{20^0} = 0{\cdot}756$$
$$L_{3^0} = 0{\cdot}732.$$

Die Formel van Laar $I^{a\ int}$ giebt jetzt:

$$L_s = 4088 \times 10^2 \times 1{\cdot}593 \times 0{\cdot}005824 = \underline{3790}\text{ g-Kal.}$$

Die Formel van't Hoff II^{int} giebt:

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 297. 298. 548 (1895).

$$L_s = 4088 \times 10^2 \times 1{\cdot}744\,(0{\cdot}005824 - 0{\cdot}000647) = \underline{3691}\text{ g-Kal.}$$

Die Formel van Laar I^{int} schliesslich:

$$L_s = 4088 \times 10^2 \times (0{\cdot}005824 + 0{\cdot}004074) = \underline{4046}\text{ g-Kal.}$$

Die nachfolgende Tabelle giebt eine Übersicht dieser Werte:

	Berechnet	Gefunden	Δ
II^{int} (van't Hoff)	3691	3980	— 289
Ia^{int} (van Laar)	3790	„	— 190
I^{int} (van Laar)	4046	„	+ 66

Der von Fr. v. Maarseveen experimentell gefundene Wert war das Mittel aus drei Versuchsreihen mit einer gegenseitigen Abweichung von 27 g-Kal.

Bedenken wir jedoch, dass ein noch näherer Anschluss bei I^{int} (van Laar) leicht zu erstreben ist, wenn die oben gegebenen Werte von $\alpha_{20°}$ und $\alpha_{30°}$ um nur 0·0005 geändert werden. Umgekehrt wird also auch die genaue Bestimmung einer Lösungswärme eine äusserst genaue Auskunft geben können über die Änderung von α mit der Temperatur, falls die Formel I^{int} (van Laar) benutzt wird, wo speziell bei stark dissociierten Elektrolyten die Differenzen

$$\log(1-\alpha_2) - \log(1-\alpha_1)$$

so bedeutend werden.

Utrecht, 18. August 1900.

Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Lehfeldt zum elektrolytischen Lösungsdruck.

Von

F. Krüger.

(Aus dem Universitätsinstitut für physik. Chemie an der Universität Göttingen.)

Unter dem Titel „Zur Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes“[1]), hat R. A. Lehfeldt zwei Einwände gegen die Nernstsche Theorie der Lösungstension veröffentlicht, die im folgenden einer kurzen Besprechung unterzogen werden sollen.

Der erste derselben besteht in dem Hinweis, dass sich aus der Formel:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

für die edlen Metalle der Lösungsdruck P ungeheuer klein ergebe, z. B. nach der Berechnung von Le Blanc für Palladium zu $1{\cdot}5.10^{-36}$ Atm. Um diesen Druck hervorzubringen, brauche die Lösung nur eine oder zwei Palladiummolekeln in einem Raume vom Inhalt der Erdkugel zu enthalten. Da aber Druck ein statischer Effekt sei und den Stoss

---

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 360 (1900). Es erschien mir ursprünglich kaum erforderlich, auf die Bemerkungen des Herrn Lehfeldt einzugehen; so ist sein Ausspruch: „die Theorie der Konzentrationsketten sei zu unvorsichtig und ohne genügende experimentelle Belege entwickelt“ in anbetracht der Thatsachen, dass ich gleichzeitig mit dieser Theorie eine grosse Menge experimentellen Materials erbracht habe, und dass seitdem in Hunderten von Arbeiten meine Theorie durchgehend ihre Bestätigung gefunden hat, ohne dass, abgesehen von den „einigen Versuchen“, die Herr Lehfeldt angestellt hat, aber vorsichtig verschweigt, jemals eine Diskrepanz zwischen Rechnung und Versuch aufgetreten ist, doch nur auf eine völlige Unkenntnis des Herrn Lehfeldt auf dem Gebiete zu erklären, auf dem er seine seltsame Kritik übt.

Da aber Herr stud. Krüger bereits vor dem Erscheinen der erwähnten Notiz auf meine Veranlassung mit der Theorie der Doppelschichten sich beschäftigt hat, so übernahm er es freundlichst, die Ausführungen des Herrn Lehfeldt zu beleuchten und gleichzeitig von seinen Arbeiten auf diesem Gebiete jetzt schon einiges mitzuteilen. *W. Nernst.*

zahlreicher Molekeln voraussetze, involviere die Annahme solcher Drucke die Ableugnung der ganzen Molekulartheorie der Flüssigkeiten.

Bisher hat nun niemand an der Existenz so geringer Drucke Anstoss genommen, selbst v. Helmholtz nicht. Er berechnet nämlich in seiner bekannten Arbeit: „Zur Thermodynamik chem. Vorgänge“[1]), für den Druck des in der Flüssigkeit gelösten, dissociierten Knallgases $0{\cdot}2938.10^{-38}$ Atm., ohne auch nur ein Wort über die Möglichkeit solcher Drucke zu verlieren. Ferner hat Ostwald[2]) bei Gelegenheit der Berechnung der *Ag*-Ionenkonzentration des komplexen Salzes $KAg(CN)_2$ darauf hingewiesen, dass ein derartiges Gleichgewicht nicht als ein statisches, sondern als ein kinetisches aufzufassen sei, dass daher die Existenz so geringer Konzentrationen oder Drucke sehr wohl verständlich erscheinen. Berechnet man übrigens das Volum, in dem je ein Atom enthalten ist, in derselben Weise, wie es Ostwald gethan hat, nämlich unter der Annahme, dass in einem g-Atomgewicht 10^{24} einzelne Atome enthalten sind, so findet man, dass in 1·5 kbm sich je ein Atom Palladium befinden muss, nicht, wie Herr Lehfeldt angiebt, in einem Raum vom Inhalt der Erde. Schliesslich ist noch zu bedenken, dass die Bestimmungen der Potentialdifferenzen zwischen Metallen und den Lösungen ihrer Salze oder Säuren durch B. Neumann[3]), auf denen die Umrechnungen von Le Blanc fussen, für Platin und Palladium mehr oder weniger illusorisch sind, da einerseits die Ionenkonzentration nicht bekannt ist, und andererseits die Potentialdifferenz im höchsten Grade von den stets, wenn auch nur in geringer Menge, okkludierten Gasen abhängt.

Zweitens rechnet Herr Lehfeldt aus, dass, damit die Doppelschicht am Zink sich ausbilde, pro qcm 1·27 g Zink in Lösung gehen müssten, was offenbar nicht der Fall sei. Das ist es nun in der That nicht, aber das folgt auch gar nicht aus der Theorie.

Zuerst ist zu betonen, dass aus der von Le Blanc berechneten Zahl physikalische Schlüsse schon aus dem Grunde nicht zu ziehen sind, weil die Formel:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

die Gültigkeit der Gasgesetze voraussetzt, und diese bei Drucken von $9{\cdot}9.10^{18}$ Atm. wohl auch von Herrn Lehfeldt nicht behauptet werden

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen III, 109.
[2]) Chemische Energie, S. 881.
[3]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894).

wird. Man darf eben nicht vergessen, wie aus der Ableitung der Nernstschen Formel hervorgeht, dass $\frac{RT}{n} \ln P$ ursprünglich eine Integrationskonstante ist, die durch diese spezielle Form eine anschauliche Deutung bekommt. Physikalische Bedeutung behalten aber selbstverständlich die damit berechneten Werte von P nur, solange man innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gasgesetze bleibt. Schon hierdurch entfällt die auch sonst verkehrte Rechnung des Herrn Lehfeldt. Ich möchte trotzdem auf die ganze Frage näher eingehen.

Man sieht zunächst leicht, weshalb, auch abgesehen von der Nichtbeachtung des Gültigkeitsbereiches der Gasgesetze, die Rechnungsweise des Herrn Lehfeldt falsch ist. Diese besteht nämlich darin, dass der elektrostatische Druck $\frac{2\pi\sigma^2}{D}$ in der Ionenschicht — Herr Lehfeldt sagt nicht, ob der Druck im Metall oder in der Ionenschicht gemeint ist, dass es aber dieser letztere sein muss, ergiebt sich aus der Richtung des Druckes — gleichgesetzt wird dem Lösungsdruck P, der in entgegengesetzter Richtung wirkt. Das ist aber selbstverständlich falsch, denn wenn das Zink (z. B. bei der Elektrolyse) in Lösung geht, so wird doch nicht etwa die Ionenschicht zurückgedrückt. Es liegt hier ein ebenso krasses Missverständnis vor, wie wenn man den van der Waalsschen Molekulardruck $\frac{a}{v^2}$ mit dem Dampfdruck identifizieren wollte. Eine exakte Durchführung der kinetischen Auffassung des hier vorliegenden Gleichgewichtes würde das eben Gesagte noch mehr beleuchten, allein eine derartige Rechnung dürfte doch noch recht hypothetisch sein, solange die Kinetik des osmotischen Druckes und der Auflösung nicht vollständiger als bisher behandelt ist. Wir wollen daher hier zur angenäherten Bestimmung der in Lösung gehenden Ionenmenge eine andere Berechnung vorziehen, die sich auf den experimentell bestimmten Wert der Polarisationskapazität gründet.

Nach der bekannten Formel:

$$\frac{\sigma}{C} = E,$$

wo C die Kapazität pro qcm bedeutet, ist es möglich, die Flächendichte σ und damit die pro qcm in Lösung gehende Ionenmenge zu berechnen, falls C und E bekannt sind.

C ergiebt sich aus den Bestimmungen der Polarisationskapazität. Diese rührt bei umkehrbaren Elektroden nach der Theorie von Warburg[1]) von Konzentrationsänderungen durch Elektrolyse und Depolari-

[1]) Wied. Ann. **38**, 321 (1889); **41**, 1 (1890); **67**, 493 (1899).

sation her. Nach H. v. Helmholtz[1]) muss aber überall, wo eine Potentialdifferenz vorhanden ist, eine elektrische Doppelschicht sich ausbilden. Diese bedingt auch eine Kapazität, die man zur Unterscheidung von der obigen, der Leitungskapazität, als Ladungskapazität bezeichnen kann. Beide zusammen ergeben das, was man kurz als Polarisationskapazität bezeichnet, wenn man von den wenigen Fällen absieht, in denen sich, wie z. B. beim Aluminium, durch chemische Einwirkung eine nichtleitende Zwischenschicht bildet. Mit dieser Auffassung der Polarisationskapazität steht nicht im Widerspruch die teilweise recht gute Bestätigung der Warburgschen Theorie bei umkehrbaren Elektroden, besonders bei *Hg*, durch Frl. Neumann[2]), denn bei diesen Versuchen überwiegt die Leitungskapazität so sehr, dass die Ladungskapazität dagegen verschwindet.

Für die hier vorliegende Rechnung kommt natürlich nur die Ladungskapazität in Betracht. Nun findet man beim allmählichen Übergange von kathodischer zu anodischer Polarisation einer *Pt*-Spitze, z. B. in Lösungen von H_2SO_4, *HCl* u. s. w. ein Minimum der Kapazität (Scott[3]). Dies dürfte nach Herrn Prof. Nernst so zu deuten sein, dass an der Minimumstelle das Platin fast unbeladen ist, also die Kapazität wesentlich nur von der Bildung einer Doppelschicht herrührt. Die von dieser bedingte Kapazität ist also vielleicht kleiner, auf keinen Fall grösser als die Minimalkapazität. Wie die Erfahrung lehrt, ist ferner die Kapazität des unpolarisierten Platins, wenn es längere Zeit in dem Elektrolyten gestanden hat, zwar infolge der schwachen O_2-Beladung etwas grösser als die Minimalkapazität, jedoch nicht so viel, als dass nicht auch diese Messungen für den vorliegenden Zweck in Betracht gezogen werden sollten, solange nicht abschliessende, exakte Bestimmungen der Minimalkapazität vorliegen. Denn leider sind aus verschiedenen Gründen die Messungen der Kapazität des blanken Platins — platiniertes Platin kommt hier natürlich nicht in Betracht, da dessen Oberflächengrösse unbekannt ist — noch recht ungenau, und alle Beobachter betonen, dass ihre Werte nur der Grössenordnung nach richtig sind.

So fand Scott[4]) für die Minimalkapazität pro qcm in normaler H_2SO_4 bei zwei Spitzen 12·8 und 6·25 M. F.

Gordon[5]) erhielt als Kapazität des unpolarisierten Platins 9·06 M. F., ein Wert, der wohl noch mit zwei zu multiplizieren ist, da hier zwei gleich grosse Elektroden benutzt wurden.

Lietzau[6]) fand in Lösungen von $NaNO_3$, 0·2 g-Äquiv. pro Liter,

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen I, 855. [2]) Wied. Ann. **67**, 500 (1899).
[3]) Wied. Ann. **67**, 388 (1899). [4]) Loc. cit. [5]) Wied. Ann. **61**, 1 (1897).
[6]) Wied. Ann. **55**, 338 (1895).

15—20 M. F., von $NaNO_3$, 0·02 g-Äquiv. pro Liter 20—25 M. F., in verdünnter H_2SO_4 13—14 M. F.

M. Wien[1]) fand in verdünnter H_2SO_4 ca. 40 M. F., in konzentrierter $NaCl$-Lösung ca. 25 M. F., Werte, die deshalb so gross sein dürften, weil hier frisch ausgeglühte, d. h. mit O_2 beladene Elektroden benutzt wurden.

Bouty[2]) erhielt in Lösungen von 2-norm. $NaNO_3$ 20 M. F.

Eigene, noch nicht abgeschlossene Versuche, die zwecks Trennung der Leitungs- und Ladungskapazität angestellt wurden, ergaben in normaler HCl 17—21 M. F.

Diese Zusammenstellung soll weder vollständig, noch kritisch sein, sondern nur „genügende, experimentelle Belege" für eine angenäherte Berechnung der in Lösung gehenden Ionenmenge liefern. Für diesen Zweck können wir also hiernach mit hinreichender Genauigkeit als Wert der Kapazität 20 M. F. annehmen, und zwar auch für Lösungen von Zinksalzen, da schon aus den obigen Angaben hervorgeht, dass die Kapazität nicht wesentlich von der Natur der Elektrolyte abhängt.

Ausser C muss noch die Potentialdifferenz E bekannt sein. Da bisher die Theorie der Tropfelektroden nicht völlig geklärt ist, so sind die mittels Tropfelektroden bestimmten Werte von E nicht als unbedingt sicher anzusehen. Sie sind aber die einzigen, die wir bisher haben, und auch höchstwahrscheinlich angenähert richtig. Um die pro qcm in Lösung gehende Menge Zink zu berechnen, entnehmen wir daher der Ostwaldschen[3]) Zusammenstellung für E den Wert 0·51, rund 0·5 Volt für Zink in normaler Lösung. Wir haben also zu setzen:

$$\frac{\sigma}{C} = 0{\cdot}5 \quad \text{oder} \quad \sigma = 0{\cdot}5\ C.$$

Da nun eine Kapazität von einem Farad, wenn das Potential ein Volt beträgt, einer Ladung von einem Coulomb entspricht, so ergiebt sich hier, wo die Kapazität gleich 20 M. F. ist, pro qcm die Ladung von $10 \cdot 10^{-6} = 10^{-5}$ Coulombs. Da an ein g-Äquivalent 96540, rund 10^5 Coulombs gebunden sind, so entspricht diese Ladung 10^{-10} g-Äquiv. pro qcm.

Nehmen wir das Äquivalentgewicht des Zinks rund gleich 30, so gehen also pro qcm $3 \cdot 10^{-9}$ g in Lösung, nicht aber, wie Herr Lehfeldt berechnet, 1·27 g. Also erst bei einer Oberfläche von ca. $3 \cdot 10^4$ qm geht 1 g Zink in Lösung.

[1]) Wied. Ann. **58**, 37 (1896). [2]) Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 145 (1894).
[3]) Chemische Energie, S. 946.

Über die Löslichkeit der Erdalkalikarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser.

Von

G. Bodländer.

1. Über die Abhängigkeit der Löslichkeit der Erdalkalikarbonate von dem Kohlensäuredruck der Lösung liegen Versuche von Th. Schloesing und von Engel und Ville vor. Bei den von Schloesing[1]) mit Calciumkarbonat ausgeführten Versuchen diente als Bodenkörper eine nicht näher bezeichnete Modifikation des Calciumkarbonats, von der ein Liter reinen kohlensäurefreien Wassers bei 16° 13·1 mg löst. Schloesing drückt seine Versuchsresultate durch die empirische Formel aus:

$$x^{0{\cdot}37866} = 0{\cdot}92128\, y.$$

Es bedeutet x den Kohlensäuredruck in Atmosphären; y die Menge des im Liter gelösten Calciumkarbonats nach Abzug von 13·1 mg, die von reinem Wasser gelöst werden, und deren Menge nach Schloesing konstant bleibt, auch wenn daneben noch Calcium in Form des Dikarbonats glöst ist.

Später hat van't Hoff[2]) die rein empirische Formel zu einer rationellen umgestaltet, indem er sie umformte in:

$$C_{Ca(CO_3H)_2}{}^{2{\cdot}56} = K.C_{CO_2}.$$

Es ist nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration des Calciumdikarbonats dem Kohlensäuredruck proportional. Da aber das Calciumdikarbonat den Aktivitätskoëffizient $i = 2{\cdot}56$ besitzt, wirkt es mit der 2·56sten Potenz. Später[3]) hat van't Hoff darauf aufmerksam gemacht, dass der Wert für i mit der Verdünnung variiert und nur bei äusserster Verdünnung konstant $= 3$ ist.

Man kann die strenge Formel für die Abhängigkeit der gelösten Menge Kalk vom Kohlensäuredruck auch für endliche Konzentrationen

[1]) Compt. rend. **74**, 1552 (1872); **75**, 70 (1872).

[2]) Konigl. Svenska Vetenskaps-Akad. Handlingar **21**, Nr. 17 (1886). Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. 110; herausgegeben von Georg Bredig. Leipzig 1900.

[3]) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie I, 149. Braunschweig 1898. Vergl. auch Bredig bei Foote, Diese Zeitschrift **33**, 756 (1900).

ableiten und ihre Konstanten aus anderen Grössen berechnen. Solange Calciumkarbonat Bodenkörper ist, muss die Gleichung gelten:

$$Ca^{\cdot\cdot}.CO_3'' = k_1,$$

wo k_1 eine Konstante ist. Wenn durch Einleiten von Kohlensäure mehr Kalk in Lösung gebracht wird, die Menge der Calciumionen also vermehrt wird, so liegt das daran, dass gleichzeitig die Menge der CO_3''-Ionen verringert wird. Letzteres geschieht dadurch, dass die Kohlensäure durch elektrolytische Dissociation Wasserstoffionen abspaltet, und dass diese zum Teil sich mit den CO_3''-Ionen zu HCO_3'-Ionen vereinigen.

$$H_2CO_3 = H^{\cdot} + HCO_3'$$
$$H^{\cdot} + CO_3'' = HCO_3'.$$

Für die erste Umsetzung gilt die Gleichung:

$$k_2.H_2CO_3 = H^{\cdot}.HCO_3',$$

und für die zweite:

$$k_3.HCO_3' = H^{\cdot}.CO_3''.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen erhält man:

$$k_2.H_2CO_3.CO_3'' = k_3.(HCO_3')^2.$$

Die Kombination mit der ersten Gleichung ergiebt:

$$k_1.k_2.H_2CO_3 = k_3.(HCO_3')^2.Ca^{\cdot\cdot}.$$

Solange keine fremden Kalksalze in der Lösung sind, entsprechen jedem Calciumion $2\,HCO_3'$-Ionen, da gegen das als Bikarbonat gelöste Calcium das als Karbonat gelöste verschwindet. Er ist also $Ca^{\cdot\cdot} = {}^1/_2\,HCO_3'$:

$$2k_1.k_2.H_2CO_3 = k^3(HCO_3')^3.$$

Die Konzentration der undissociierten Moleküle H_2CO_3 ist nach dem Henryschen Gesetz dem Kohlensäuredruck proportional:

$$H_2CO_3 = k_4.CO_2.$$

Daraus ergiebt sich:

$$2k_1.k_2.k_4.CO_2 = k_3.(HCO_3')^3.$$

In dieser Gleichung sind alle vier Konstanten auf anderem Wege bestimmbar, so dass sich aus ihr die Abhängigkeit des dissociierten Anteils des gelösten Calciumdikarbonats vom Kohlensäuredruck berechnen lässt. Andererseits lässt sich, wenn diese Abhängigkeit selbst bekannt ist, jede der vier Konstanten aus ihr und den drei übrigen Konstanten bestimmen.

Die Grösse k_2 ist von Walker und Cormack[1]) aus der Leitfähigkeit von Kohlensäurelösungen zu $3{\cdot}04.10^{-7}$ bestimmt worden. Die Konstante für die zweite Dissociation der Kohlensäure, für den Zerfall der Ionen HCO_3' in CO_3'' und $H^{\cdot}$ ergiebt sich aus den Versuchen von

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **77**, 8 (1900).

Shields[1]) über die Verseifungsgeschwindigkeit in Sodalösungen. Shields fand, dass in der verdünntesten der von ihm untersuchten Natriumkarbonatlösungen mit 0·0238 Molen Na_2CO_3 im Liter bei einer Temperatur von 24·2° 7·10% des Salzes in Form von Ätznatron, bezw. von dessen Ionen vorhanden waren. Nach der Gleichung:

$$CO_3'' + H_2O = OH' + HCO_3',$$

müssen ebensoviel Ionen HCO_3' in der Lösung vorhanden sein wie Hydroxylionen. Die Menge der CO_3''-Ionen ergiebt sich aus der elektrolytischen Dissociation. Sie lässt sich direkt aus der Leitfähigkeit nicht ermitteln, weil diese durch die Hydrolyse beeinflusst ist. Man kann aber annehmen, dass die elektrolytische Dissociation etwa eben so stark ist wie die einer Natriumsulfatlösung von gleicher Konzentration. Für sie ergiebt sich nach graphischer Interpolation aus den Zahlen von Kohlrausch die Zahl 0·74, und daraus erhält man:

Na-Ionen	$0{\cdot}74 \,.\, 2 \,.\, 0{\cdot}0238 = 0{\cdot}03522$
OH'-Ionen	$0{\cdot}071 \,.\, 2 \,.\, 0{\cdot}0238 = 0{\cdot}00338$
HCO_3'-Ionen	$0{\cdot}071 \,.\, 2 \,.\, 0{\cdot}0238 = 0{\cdot}00338$
CO_3''-Ionen	$= \frac{1}{2}(0{\cdot}03522 - 2 \,.\, 0{\cdot}0238) = 0{\cdot}01423.$

Da die Versuche von Shields bei 24·2° ausgeführt wurden, muss zur Berechnung der Wasserstoffionen die Dissociation des Wassers bei dieser Temperatur bekannt sein. Nach graphischer Interpolation aus der von Kohlrausch und Heydweiler[2]) bestimmten Zahlen gilt für 24·2°:

$$H' \,.\, OH' = (1{\cdot}02 \,.\, 10^{-7}).$$

Mithin ist die Konzentration der Wasserstoffionen in der Natriumkarbonatlösung:

$$H' = \frac{(1{\cdot}02)^2 \,.\, 10^{-14}}{0{\cdot}00338}.$$

Daraus folgt:

$$k_3 = \frac{H' \,.\, CO_3''}{HCO_3'} = \frac{(1{\cdot}02)^2 \,.\, 10^{-14} \,.\, 0{\cdot}01423}{0{\cdot}00338 \,.\, 0{\cdot}00338} = 1{\cdot}295 \,.\, 10^{-11}$$

Es ist also die Konstante für die erste Dissociation der Kohlensäure ($3{\cdot}04 \,.\, 10^{-7}$) 20000 mal so gross als für die zweite Dissociation der HCO_3'-Ionen in H' und CO_3''. Beide Werte gelten angenähert auch für andere Temperaturen, als bei denen sie gemessen sind, da im allgemeinen die elektrolytische Dissociation sich mit der Temperatur nicht sehr verändert.

Der Wert für k_3 ist nicht sehr sicher, weil seine Berechnung auf der ungenügend bekannten elektrolytischen Dissociation des Natrium-

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 174 (1893).
[2]) Wied. Ann. **53**, 209 (1894).

karbonats beruht. Berechnet man aus den Versuchen von Shields bei höheren Konzentrationen den Wert von k_3 so erhält man:

Gehalt der Lösung in Molen	Na_2CO_3	0·19	0·094	0·074	0·0238
	$k_3 . 10^{11}$	1·729	1·565	1·359	1·295

Der Wert, der bei der kleinsten Konzentration gefunden wurde, erscheint am sichersten, weil bei kleinen Konzentrationen die Dissociationsgrade von Salzen des gleichen Typus sich am meisten nähern der Schluss vom Natriumsulfat auf das Karbonat also am sichersten ist.

Der Wert k_4 in der Gleichung:

$$H_2CO_3 = k_4 . CO_2$$

ergiebt sich aus der Löslichkeit der Kohlensäure und ist bei verschiedenen Temperaturen verschieden. Bei 16° löst 1 Liter Wasser 0·9753 Liter Kohlensäure von 760 mm, also 0·04354 Mole. Misst man den Kohlensäuredruck in Atmosphären, so ist:

$$k_4 = 0{\cdot}04354.$$

Es ergiebt sich also:

$$(HCO_3')^3 = \frac{2k_1 . k_2 . k_4}{k_3} . CO_2 = 2045 . k_1 . CO_2,$$

$$HCO_3' = 12{\cdot}69 \sqrt[3]{k_1 CO_2}.$$

Diese Gleichung gilt für alle Erdalkalikarbonate, soweit sie in reinem Wasser sehr wenig löslich sind; nur der Wert k_1, das Löslichkeitsprodukt des Karbonats, ist für die verschiedenen Karbonate verschieden.

2. Es muss mithin bei verschiedenen Kohlensäuredrucken der Ausdruck $\frac{HCO_3'}{12{\cdot}69 \sqrt[3]{CO_2}} = \sqrt[3]{k_1}$ für dasselbe Erdalkali konstant sein. Die Bestimmungen von Schloesing ergeben für Calcium- wie für Bariumkarbonat nur die Gesamtmenge des gelösten Salzes, während in der obigen Gleichung HCO'_3 nur den dissociierten Teil bedeutet. Die Dissociation kann man nach Analogie aus der Dissociation der Chloride und Nitrate berechnen. Die elektrolytische Dissociation ist zwar bei äquivalenten Konzentrationen für Calciumchlorid und für Calciumnitrat nicht ganz gleich. Aber die Unterschiede sind so klein, dass man den Mittelwert als die typische Dissociation aller Calciumsalze mit einwertigen Anionen in erster Annäherung ansehen kann.

In der folgenden Tabelle sind nach den Ergebnissen von Schloesing in der zweiten Spalte unter CO_2 die Kohlensäuredrucke in Atmosphären, in der dritten unter $^1/_2\, Ca(HCO_3)_2$ die Gehalte der Lösungen an Kalk

in g-Äquivalenten, in der vierten die graphisch interpolierten Dissociationsgrade, in der fünften unter HCO_3' die Konzentration der HCO_3-Ionen, in der sechsten die Werte für:

$$\sqrt[3]{k_1} = \frac{HCO_3'}{12{\cdot}69\sqrt[3]{CO_2}} \text{ aufgeführt.}$$

Löslichkeit des Calciumkarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser.

	CO_2	$^1/_2 Ca(HCO_3)_2 \times 10^3$	α	$HCO_3' \times 10^3$	$\sqrt[3]{k_1}$
1.	0·000504	1·492	0·94	1·403	0·001389
2.	0·000808	1·700	0·93	1·581	0·001338
3.	0·00333	2·744	0·92	2·522	0·001332
4.	0·01387	4·462	0·90	4·015	0·001317
5.	0·0282	5·930	0·89	5·279	0·001367
6.	0·05008	7·200	0·88	6·331	0·001354
7.	0·1422	10·66	0·87	9·272	0·001400
8.	0·2538	13·27	0·86	11·41	0·001412
9.	0·4167	15·75	0·85	13·39	0·001412
10.	0·5533	17·71	0·84	14·87	0·001428
11.	0·7297	19·44	0·83	16·14	0·001412
12.	0·9841	21·72	0·83	18·03	0·001428

Die Zahlen der letzten Spalte erweisen sich der Theorie entsprechend als gut konstant. Die grösste Abweichung vom Mittelwert beträgt etwa 4 %. Zugleich zeigt sich aber, dass die sechs Werte der Versuche 7—12 weit besser konstant sind als die übrigen, indem die grösste Abweichung von ihrem Mittelwert 0·001417 nur 1·2 % beträgt. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei der Berechnung der Versuche mit Baryumkarbonat hervor.

Löslichkeit des Baryumkarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser.

	CO_2	$^1/_2 Ba(HCO_3)^2 \times 10^3$	α	$HCO_3' \times 10^3$	$\sqrt[3]{k_1}$
1.	0·000504	1·204	0·95	1·144	0·001132
2.	0·000808	1·465	0·94	1·378	0·001118
3.	0·00332	2·362	0·93	2·197	0·001163
4.	0·01387	3·923	0·91	3·569	0·001170
5.	0·0286	5·094	0·90	4·584	0·001188
6.	0·0499	6·237	0·89	5·551	0·001188
7.	0·1417	9·286	0·88	8·172	0·001246
8.	0·2529	11·55	0·86	9·935	0·001238
9.	0·4217	13·79	0·85	11·72	0·001232
10.	0·5529	15·32	0·85	13·03	0·001279
11.	0·7292	16·86	0·84	14·16	0·001240
12.	0·9816	18·81	0·83	15·61	0·001238

Hier beträgt die grösste Abweichung vom Mittelwerte 0·001202 etwa 7%, während in den letzten sechs Versuchen die grösste Abweichung von deren Mittelwert 0·001245 nur 2·6% beträgt. Worauf dieses regelmässige Verhalten in beiden Versuchsreihen zurückzuführen ist, ist ungewiss. Es scheint aber der Mittelwert aus den letzten sechs Versuchen jeder Reihe dem wahren Werte, der konstant sein muss, am nächsten zu kommen.

Man erhält aus ihm für $k_1 = Ca^{\cdot\cdot}.CO_3''$ den Wert $28{\cdot}42.10^{-10}$ und für $k_1 = Ba^{\cdot\cdot}.CO_3''$ den Wert $19{\cdot}30.10^{-10}$. Die Löslichkeit des Calciumkarbonats in reinem Wasser beträgt nach Schloesing $13{\cdot}1\cdot10^{-5}$ Da bei dieser Verdünnung die elektrolytische Dissociation mehr als 99% beträgt, ergäbe sich hieraus der Wert $Ca^{\cdot\cdot}.CO_3'' = 13{\cdot}1.10^{-5}.\ 13{\cdot}1.10^{-5} = 171{\cdot}6.10^{-10}$. Die Löslichkeit des Baryumkarbonats in reinem Wasser beträgt $9{\cdot}42.10^{-5}$ Mol, woraus sich das Löslichkeitsprodukt $Ba^{\cdot\cdot}.CO_3'' = 9{\cdot}42^2.10^{-10} = 88{\cdot}76.10^{-10}$ ergäbe. Wie aber F. W. Küster[1]) bemerkt hat, sind die Erdalkalikarbonate in ihren wässerigen Lösungen nicht nur elektrolytisch, sondern auch weitgehend hydrolytisch dissociiert. Die Lösungen von Calciumkarbonat enthalten nicht nur Calcium- und CO_3''-Ionen, sondern danneben auch HCO_3'- und OH'-Ionen. Das Calcium ist fast völlig in Form freier Ionen vorhanden, deren Konzentration $13{\cdot}1.10^{-5}$ ist. Wenn der oben für k_1 gefundene Wert $28{\cdot}42.10^{-5}$ richtig ist, müsste die Konzentration der CO_3''-Ionen $\frac{28{\cdot}42.10^{-10}}{13{\cdot}1.10^{-5}} = 2{\cdot}17.10^{-5}$ sein, während die Konzentration der HCO_3-Ionen $= 10{\cdot}93.10^{-5}$ wäre. Das entspräche einer Hydrolyse von 83·4%. Analog ergäbe sich für das Baryumkarbonat die Konzention der CO_3''-Ionen $= \frac{19{\cdot}30.10^{-10}}{9{\cdot}42.10^{-5}} = 2{\cdot}05.10^{-5}$, die der HCO_3'-Ionen $= 7{\cdot}37.10^{-5}$ und die Hydrolyse $= 78{\cdot}4\%$ [2]).

Die Hydrolyse der beiden Karbonate lässt sich noch auf einem anderen Wege bestimmen. Aus den Versuchen von Shields folgt:

$$\frac{CO_3''.H'}{HCO_3'} = k_3 = 1{\cdot}295.10^{-11}.$$

Für H' kann man, wenn die Hydrolyse bei 16° erfolgt, setzen $H' = \frac{0{\cdot}74^2.10^{-14}}{OH'}$, da die Dissociation des Wassers bei 16° $0{\cdot}74.10^{-7}$ beträgt. Die Konzentration der OH'-Ionen ist auch bei der Hydrolyse

[1]) Verhandlungen der Münchener Naturf.-Ges. 1899, 129. — Zeitschrift für anorg. Chemie **22**, 161 (1899).

[2]) F. W. Küster schätzt die Hydrolyse des Baryumkarbonats auf 96%.

des Calciumkarbonats gleich der der HCO_3'-Ionen. Man erhält also:

$$\frac{CO_3''.H'}{HCO_3'} = \frac{CO_3''.(0{\cdot}74)^2.10^{-14}}{(HCO_3')^2} = 1{\cdot}295.10^{-11},$$

$$\frac{CO_3''}{(HCO_3')^2} = 2365.$$

Die Summe der CO_3''- und der HCO_3'-Ionen ist bei der Hydrolyse des Karbonats in rein wässeriger Lösung gleich der Summe der Calciumionen, also $Ca'' = CO_3'' + HCO_3'$. Daraus ergiebt sich:

$$\frac{(Ca'' - HCO_3')}{(HCO_3')^2} = 2365.$$

Unter Einsetzung von $Ca = 13{\cdot}1.10^{-5}$ erhält man daraus $HCO_3' = 10{\cdot}51.10^{-5}$ und die Hydrolyse 80·0 %. Die Übereinstimmung mit den oben auf ganz anderem Wege gefundenen Werten $10{\cdot}93.10^{-5}$ und 83·4 % ist in anbetracht der vielen Fehlerquellen eine vorzügliche.

Dasselbe gilt für das Baryumkarbonat. Hier ist:

$$\frac{Ba'' - HCO_3'}{(HCO_3'')^2} = 2365,$$

woraus sich, da $Ba'' = 9{\cdot}42.10^{-5}$ ist, ergiebt:

$HCO_3' = 7{\cdot}936.10^{-5}$ Hydrolyse 84·2 %,
statt: $HCO_3' = 7{\cdot}37.10^{-5}$ Hydrolyse 78·4 %.

3. Über die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat in Kohlensäure enthaltendem Wasser liegen Versuche von R. Engel[1]) vor, die bei 12° ausgeführt sind. Es verändert sich der Wert von k_4 der Gleichung $H_2CO_3 = k_4.CO_2$. Da die Löslichkeit der Kohlensäure bei 12° 1·1018 Liter $= \frac{1{\cdot}1018}{22{\cdot}4}$ Mole bei einer Atmosphäre Kohlensäuredruck beträgt, ist $k_4 = 0{\cdot}0492$. Es wird:

$$\sqrt[3]{k_1} = \frac{HCO_3}{13{\cdot}22\sqrt[3]{CO_2}}.$$

Die Formel ist nicht ganz streng. Das neutrale Karbonat mit drei Molekülen Wasser, welches in den Versuchen von Engel Bodenkörper war, ist in reinem Wasser ziemlich löslich. Ein Liter enthält 0·970 g = 0·0115 Mole des Salzes. Davon sind nach Analogie mit dem Magnesiumsulfat in rein wässeriger Lösung 56 % elektrolytisch dissociiert. Die rein wässerige Lösung enthält also 0·00644 g-Ionen Magnesium, denen neben HCO_3'-Ionen, die durch Hydrolyse entstanden sind,

[1]) Compt. rend. **100**, 144 (1885). — Ann. Chim. Phys. (6) **13**, 349 (1888).

auch eine gewisse Menge CO_3''-Ionen entspricht. In den Lösungen, welche freie Kohlensäure enthalten, ist die Menge der CO_3''-Ionen allerdings geringer. Immerhin ist die bei Ableitung der Formel gemachte Voraussetzung, dass jedem Ion HCO_3' ein halbes g-Ion Magnesium entspricht, nicht ganz zutreffend. Es ist aber, wie eine strengere Rechnung ergiebt, der hierdurch verursachte Fehler äusserst klein.

Wenn man aus den von Engel gefundenen Gesamtlöslichkeiten die Menge der HCO_3-Ionen berechnen will, muss man die konstant bleibende Menge des undissociierten Magnesiumkarbonats — $0{\cdot}0115 \times 44 = 0{\cdot}00506$ Mole — abziehen. Der Rest giebt, mit dem aus der Leitfähigkeit des Magnesiumchlorids abgeleiteten Dissociationsgrad multipliziert, die Menge der Magnesiumionen. Diesen entsprechen nicht genau doppelt soviel HCO_3'-Ionen, weil, wie eben ausgeführt wurde, auch CO_3''-Ionen in der Lösung vorhanden sind. Die Menge der letzteren lässt sich nach den Gleichungen:

$$CO_3''.H^{\cdot} = k_3.HCO_3',$$

$$H^{\cdot}.HCO_3' = k_2.H_2CO_3 = k_2 k_4.CO_2,$$

$$\frac{CO_3''}{(HCO_3')^2} = \frac{k_3}{k_2 k_4 CO_2} = \frac{CO_3''}{(2Mg^{\cdot} - 2CO_3'')^2},$$

aus den bekannten Werten von k_2, k_3, k_4, dem Kohlensäuredruck und der Mg-Konzentration berechnen. Es sind in der folgenden Tabelle die Werte für $Mg^{\cdot}$, CO_3'' und HCO_3', die auf diesem Wege berechnet wurden, angeführt.

Löslichkeit des Magnesiumkarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser.

	CO_2	$MgCO_3 - 0{\cdot}00506$	α	$Mg^{\cdot\cdot}$	CO_3''	HCO_3'	$\sqrt[3]{k_1}$
	Atmosphären	Mole			Grammionen		
1.	0·5	0·250	0·62	0·1550	0·00015	0·3097	0·0295
2.	1	0·320	0·61	0·1952	0·00012	0·3902	0·0295
3.	1·5	0·374	0·59	0·2207	0·00010	0·4412	0·0291
4.	2	0·411	0·58	0·2384	0·00009	0·4766	0·0286
5.	2·5	0·439	0·57	0·2502	0·00008	0·5002	0·0279
6.	3	0·460	0·56	0·2576	0·00008	0·5150	0·0270
7.	4	0·513	0·55	0·2840	0·00007	0·5678	0·0270
8.	6	0·607	0·52	0·3156	0·00005	0·6311	0·0262

Die Zahlen der letzten Stelle zeigen in anbetracht der mannigfachen Fehlerquellen bei der Bestimmung und Berechnung eine befriedigende Übereinstimmung, weisen aber deutlich einen „Gang" auf. Man wird nicht fehlgehen, wenn man ihn auf die unvollkommene Kenntnis der elektrolytischen Dissociation zurückführt, sowie namentlich darauf, dass bei den hohen Kohlensäuredrucken das Henrysche Gesetz nicht mehr streng gilt. Es wird die Grösse k_4 in der Gleichung $H_2CO_3 =$

$k_4 . CO_2$ bei hohen Drucken kleiner, bei fünf Atmosphären schon um 5%, und entsprechend muss k_1 kleiner werden, wenn wir die Kohlensäurekonzentration statt an der gelösten Menge an dem Druck messen. Es erscheint deshalb besser, nur die Versuche mit geringeren Drucken, die auch mit den Versuchen an Calcium- und Baryumkarbonat direkt vergleichbar sind, zur Bestimmung der Konstanten zu benutzen. Man erhält dann: $Mg^{\cdot\cdot} . CO_3'' = k_1 = 25{\cdot}67 . 10^{-6}$.

Da die Konzentration der Magnesiumionen in der rein wässerigen Lösung des krystallisierten neutralen Hydrats $6{\cdot}44 . 10^{-3}$ ist, ist die Konzentration der CO_3''-Ionen $3{\cdot}985 . 10^{-3}$ und die Konzentration der HCO_3'-Ionen $2{\cdot}455 . 10^{-3}$, die Hydrolyse somit 38·1 %.

Berechnet man aber die Hydrolyse des Karbonats bei 12° aus der Löslichkeit und der Konstante:

$$1{\cdot}295 . 10^{-11} = \frac{CO_3'' . H^{\cdot}}{HCO_3'},$$

so erhält man:

$$1{\cdot}295 . 10^{-11} = \frac{(Mg^{\cdot\cdot} - HCO_3') . 0{\cdot}62^2 . 10^{-14}}{(HCO_3')^2},$$

$$HCO_3' = 1{\cdot}243 . 10^{-3},$$

was einer Hydrolyse von 19·3 % entspricht. Der Unterschied zwischen beiden Werten ist sehr beträchtlich. Er ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die im Vergleich zu den Lösungen von Calcium- und Baryumkarbonat konzentrierte Lösung des neutralen Karbonats in kohlensäurefreiem Wasser nicht nur die Produkte der normalen elektrolytischen und hydrolytischen Dissociation enthält, HCO_3', CO_3'', OH' und $Mg^{\cdot\cdot}$ neben undissociierten Molekülen, sondern auch komplexe Ionen $(MgCO_3)_n$, $MgOH'$. Wäre die Dissociation normal, so müsste die Lösung neben 6·44 g-Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$ $1{\cdot}243 . 10^{-3}$ oder $2{\cdot}455 . 10^{-3}$ g-Ionen OH' enthalten, und das Produkt $Mg^{\cdot\cdot}(OH')^2$ wäre $9{\cdot}93 . 10^{-9}$ oder $38{\cdot}9 . 10^{-9}$. Diese Zahl ist aber weit grösser als das Löslichkeitsprodukt $13{\cdot}5 . 10^{-12}$ des Magnesiumhydroxyds, von welchem nach Kohlrausch und Rose ein Liter $1{\cdot}5 . 10^{-4}$ Mole löst. Es ist nicht wahrscheinlich, dass eine so stark übersättigte Lösung klar bleiben würde. Auch müsste sie alkalisch reagieren. Da das nicht der Fall ist, ist es wahrscheinlich, dass die Lösung noch Ionen $MgOH'$ oder komplexe Ionen $(MgCO_3)_n . MgOH'$, sowie freie Kohlensäure enthält, so dass eine genaue Berechnung der Hydrolyse aus der Löslichkeit und der Konstante k_4 allein nicht möglich ist. Dass komplexe und freie Kohlensäure in der Lösung vorhanden sind, ergiebt sich daraus, dass sie schon bei wässeriger Erwärmung Kohlensäure entwickelt und basische Karbonate $(MgCO_3)_n . (MgOH)_2$ aus-

scheidet. Dasselbe tritt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur bei der Vermischung konzentrierter Lösungen von Magnesiumsalzen mit Alkalikarbonaten ein.

4. Aus den oben für 12° abgeleiteten Konstanten:

$$H' . HCO_3' = 3{\cdot}04 . 10^{-7} . H_2CO_3,$$
$$H' . CO_3'' = 1{\cdot}295 . 10^{-11} . HCO_3',$$
$$H_2CO_3 = 0{\cdot}0492\, CO_2,$$

erhält man: $$(HCO_3')^2 = CO_3'' . CO_2 . 1159.$$

Es ist dies die Bedingung für das Gleichgewicht bei der Reaktion:

$$2\, HCO_3' = CO_3'' + H_2O + CO_2.$$

Eine Lösung eines Dikarbonats kann also nur in Gegenwart freier Kohlensäure bestehen und muss, wenn diese immer wieder abgesaugt wird, vollständig in das neutrale Karbonat übergehen. Eine gesättigte Lösung von Natriumdikarbonat, die mit Kohlensäure von Atmosphärendruck gesättigt ist, ist bei 20° 1·09-normal und zu etwa 65 % dissociiert. Sie enthält also 0·7 g-Ionen HCO_3'. Neben diesen sind, wie sich aus obiger Gleichung ergiebt, nur noch $\frac{0{\cdot}49}{1159} = 0{\cdot}00043$ g-Ionen CO_3'' vorhanden. Wenn man aber Natriumdikarbonat mit Wasser und atmosphärischer Luft schüttelt, so wird beständig das Dikarbonat in Karbonat übergehen und Kohlensäure abgeben, bis der Kohlensäuredruck auf den der atmosphärischen Luft gesunken ist. Wenn die Konzentration der HCO_3'-Ionen 0·4 beträgt, ist bei dem Kohlensäuredruck der Luft, 0·0004 Atmosphären, die Konzentration der CO_3''-Ionen 0·35. Die Konzentration der Natriumionen beträgt dann $2 \times 0{\cdot}35 + 0{\cdot}4 = 1{\cdot}1$ und das Produkt $1{\cdot}1 \times 0{\cdot}4$ ist etwa eben so gross wie das Löslichkeitsprodukt des reinen Dikarbonats in der mit Kohlensäure gesättigten Lösung. Bei Berührung mit atmosphärischer Luft von 12° steigt also die scheinbare Löslichkeit des Natriumdikarbonats auf mehr als das $1\,^1/_2$-fache, ein Ergebnis, welches durch Beobachtung bestätigt wird. Bei kleinen Konzentrationen des Bikarbonats ist die Konzentration der CO_3''-Ionen auch bei Berührung mit atmosphärischer Luft sehr klein, weil einmal die Konzentrationen der CO_3''-Ionen in quadratischem Verhältnis abnimmt, wenn die der HCO_3'-Ionen in einfachem Verhältnis fällt, und weil andererseits der Ausgleich einer Lösung von sehr geringem Gehalt an freier Kohlensäure mit dem Partialdruck der Kohlensäure in der Gasphase äusserst langsam erfolgt. Dadurch erklärt es sich, dass Walker und Cormack keine Hydrolyse des Dikarbonats in ihren sehr verdünnten Lösungen, $^1/_{32}$—$^1/_{512}$-normal, beobachtet haben.

Braunschweig, Elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule.

Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren.

Von

W. Ostwald.

Erste Mitteilung[1]).

(Mit 47 Figuren im Text.)

1. An dem metallischen Chrom, welches gegenwärtig nach dem ausgezeichneten Verfahren von H. Goldschmidt[2]) in grossen Mengen und von vorzüglicher Reinheit dargestellt wird, hat vor einiger Zeit W. Hittorf[3]) sehr merkwürdige elektrochemische Verhältnisse beobachtet. Er fand, dass das Metall auf zwei, bezw. drei ganz verschiedene Weisen sich als Glied einer Voltaschen Kette verhält. In gewissen Fällen erscheint es als ein leicht oxydierbares Metall, dass in der Spannungsreihe zwischen Zink und Kadmium steht, sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung in Säuren auflöst und dabei ein Salz des zweiwertigen Chroms bildet. Unter anderen Umständen verhält es sich ungefähr wie Quecksilber in der Spannungsreihe, wird von Säuren nicht angegriffen und giebt als Anode eines Stromkreises von genügender Spannung Chromsäure an Stelle des Chromosalzes. Ausserdem kann es noch in Zuständen auftreten, in denen es eine Chromiverbindung liefert.

Der gewöhnliche Zustand des Metalls ist nach Hittorf der passive, d. h. durch verdünnte Säuren nicht angreifbare. Er stellt sich freiwillig her, wenn das Metall an der Luft liegt, auch wenn es sich vorher im aktiven, d. h. in verdünnten Säuren löslichen Zustande befunden hatte. Der aktive Zustand entsteht, wenn man das passive Metall mit Säuren oder auch Lösungen neutraler Salze erwärmt; bei einer gewissen Temperatur, die von der Natur und Konzentration des gelösten Stoffes abhängt, beginnt plötzlich die Wasserstoffentwickelung, und der so entstandene aktive Zustand hält einige Zeit, im günstigsten Falle einige Tage an.

[1]) Aus den Abhandl. d. K. S. Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Kl. (4) **25**. Vorgelegt am 3. Juli 1899.

[2]) Liebigs Annalen **301**, 19 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **25**, 729 (1898).

Im Besitze einer Probe metallischen Chroms, die ich von Herrn Dr. Goldschmidt bald nach der Erfindung seines Verfahrens erhalten hatte, habe ich mich leicht mit den von Hittorf entdeckten Thatsachen aus eigener Anschauung bekannt machen können. In der Hoffnung, eine Erklärung für sie zu finden, studierte ich das Verhalten des Metalls bei der Auflösung im aktiven Zustande genauer, indem ich der Geschwindigkeit der Gasentwickelung in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Säure und der Gegenwart vorhandenen Chromosalzes meine Aufmerksamkeit zuwendete; ich glaubte, in einem katalytischen Einflusse des vorhandenen Salzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen Schlüssel für die erwähnten Erscheinungen finden zu können. Wiewohl meine ersten Versuche diese Meinung zu unterstützen schienen, traten mir alsbald andere Thatsachen entgegen, die der Arbeit eine wesentlich veränderte Richtung gaben.

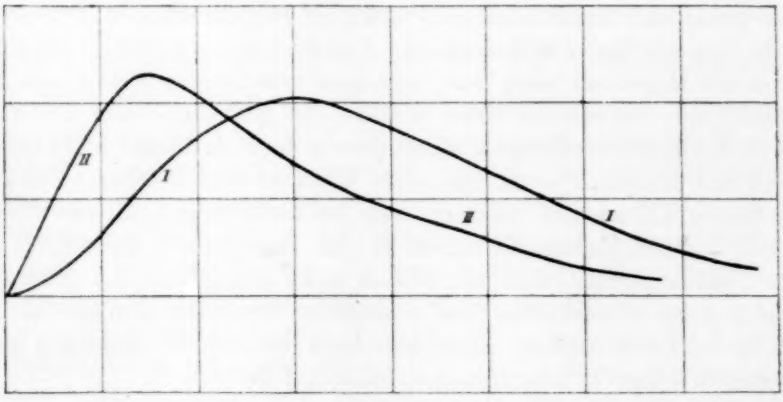


Fig. 1.

Zu dem erwähnten Zwecke der Geschwindigkeitsbeobachtungen hatte ich ein Stückchen des Metalls nebst einer gemessenen Menge Säure in ein Gläschen gebracht und dies durch Stopfen und Gummischlauch mit einer Gasbürette verbunden, an der ich alle Viertelminuten eine Ablesung machte. Trägt man die Unterschiede im Stande der Bürette für jede Viertelminute als Ordinaten gegen die Zeit als Abscissen ab, so erhält man Kurven von der Gestalt Fig. 1. Diese lehren, dass die Gasentwickelung nicht augenblicklich mit ihrer vollen Stärke einsetzt, sondern ihre Geschwindigkeit allmählich steigert, bis ein Maximum erreicht ist. Darüber hinaus nimmt infolge der Erschöpfung der Säure die Geschwindigkeit langsam ab, um bei Null zu enden.

Die erwähnte Hypothese bestätigte sich insoweit, als die erste Periode weit kürzer ausfiel, wenn bereits Chromosalz (von einem früheren Versuche) sich neben der frischen Säure im Entwickelungsgefässe befand. Die Linie I stellt den Lösungsvorgang eines Stückes Chrom in einem Kubikzentimeter doppelt normaler Salzsäure dar; II denselben Vorgang, als nach erfolgter Sättigung die gleiche Menge frischer Säure zur Lauge gefügt wurde.

2. Bei der weiteren Untersuchung, namentlich mit grösseren Säuremengen, wurde ich indessen durch anscheinende Unregelmässigkeiten gestört, welche bald einen ausgeprägt periodischen Charakter aufwiesen. Die Gasentwickelung ging nach erreichtem Maximum auf einen kleinen Wert herunter, dann begann wieder eine neue schnelle Entwickelung, und so konnten bei unverändertem Apparate mehrere Maxima beobachtet werden, deren Abstände auffallend regelmässig erschienen, und deren Anzahl sich durch Vermehrung der Säuremenge beliebig steigern liess.

Da die Bürettenablesungen sich bei der grossen Dauer der Versuche bald als sehr ermüdend und mit den Pflichten eines vielbeschäftigten Institutsdirektors nicht wohl vereinbar erwiesen, so sann ich darauf, die anscheinend ohne Beispiel in der Chemie dastehende Erscheinung der Geschwindigkeitsperioden zu einer selbstthätigen Aufzeichnung ihres Verlaufes zu bringen. Dies gelang auf Grund der nachstehenden Überlegung.

Lässt man ein mit veränderlicher Geschwindigkeit sich entwickelndes Gas durch eine lange Kapillare ins Freie treten, so wird, da die Geschwindigkeit der Ausströmung durch eine Kapillare dem Drucke proportional ist, sich im Entwickelungsgefässe ein Druck herstellen, der in jedem Augenblicke der Entwickelungsgeschwindigkeit proportional ist. Dies gilt allerdings streng nur unter der Voraussetzung, dass im Apparate kein toter Raum vorhanden ist; die unvermeidliche Anwesenheit eines solchen wird dahin wirken, dass die Drucke den Geschwindigkeiten ein wenig nachhinken, doch um so weniger, je geringer der Gesamtraum des Apparates ist, in welchem sich der Druck herstellt. Die Erscheinung wird sich in den Änderungen des Druckes also ein wenig verwischt und abgerundet darstellen, doch wird ihr wichtigstes Element, die Periode, dadurch nicht gefälscht.

Veränderliche Drucke zu registrieren, ist eine Aufgabe, deren Lösung durch die physiologische Praxis längst gefunden ist. So konnte ich mich der hier ausgebildeten Methoden bedienen und fand die nachstehend beschriebene Anordnung einfach und sicher.

Fig. 2 zeigt das Entwickelungsgefäss, das aus den eben erwähnten Gründen immer möglichst gefüllt sein muss. In diesem befindet sich das Metall; damit es nicht in der schwerer gewordenen gesättigten Lösung am Boden liegt, wird es in ein Säckchen aus weitmaschigem Schleiertüll mittels eines durch den Stopfen eingeklemmten Fadens in der Nähe der Oberfläche gehalten[1]). Der entwickelte Wasserstoff geht durch ein kleines Trockenrohr mit Watte und Natronkalk, um die mitgerissenen Säuretröpfchen zu verlieren und etwas getrocknet zu werden. Auch diese Vorsicht ist wesentlich, da sich sonst Feuchtigkeit in der Kapillare absetzt und durch deren Verengung die Aufzeichnung erheblich fälschen kann. Damit mitgerissene Säure aus dem Entwickelungsrohr abfliessen kann, ohne in den Apparat geführt zu werden, ist dieses innerhalb des Gefässes mit einem seitlichen Loche versehen und an seinem unteren Ende ausgezogen und etwas nach oben gekrümmt. Dadurch kann das Gas immer frei zum Seitenloche eintreten, und die abgesetzte Flüssigkeit läuft unten wieder ab. Die Aufkrümmung des unteren Endes ist nötig, damit nicht durch unmittelbar eintretende Gasblasen doch Flüssigkeit in die Leitung gedrückt wird.

Fig. 2.

Von dem Entwickelungsgefäss tritt das Gas in die aus weiten Kapillaren zusammengesetzte Leitung (Fig. 5, S. 38), welche bei *B* ein verschliessbares Seitenrohr (um jederzeit den Druck aufheben zu können) und bei *C* die Ausflusskapillare an einem *T*-Stücke trägt. Wegen der Verstopfungsgefahr ist es am besten, die Kapillare eher weit und lang, als eng und kurz zu nehmen; die meinen waren 50 cm lang und hatten einen Durchmesser von etwa 0·1 mm.

Der Druckschreiber besteht aus einer mit dünnem Gummi überzogenen Kapsel, die einen ungleicharmigen Hebel trägt. Die Bewegungen der Gummihaut bethätigen den Hebel, und eine Feder an dessen Ende schreibt seinen Stand auf einen langsam mittels eines Uhrwerkes bewegten Papierstreifen auf. Die einzelnen Teile sind folgendermassen eingerichtet. Die Kapsel (Fig. 3) wird hergestellt, indem man einen Ring aus 2 mm dickem Messingdraht auf ein passend geschnittenes Blech lötet; dabei entsteht zwischen Ring und Blech eine Rille, welche ein luftdichtes Festbinden des Gummihäutchens gestattet. Das Blech

[1]) Die Vernachlässigung dieser Vorsicht hat mir einige anfangs schwer erklärliche Unregelmässigkeiten gebracht, die später nicht mehr auftraten.

trägt auf der anderen Seite ein eingelötetes Messingrohr und ferner das Axenlager des aus dünnem Blech gefertigten Schreibhebels. Bei meinen Apparaten war dessen Länge 20 cm, und in 2 cm Entfernung von der Drehaxe befand sich der Druckpunkt für die Gummihaut in Gestalt einer angelöteten Stecknadel, deren Kopf durch Vermittelung eines zwischengelegten Kreisplättchens die Bewegungen der Haut aufnahm. Die Stellung war so geregelt, dass beim Drucke Null der Hebel noch sanft gegen die Haut lastete.

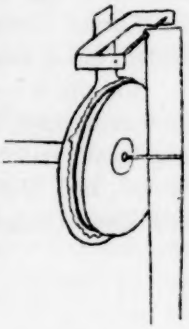


Fig. 3.

Die Empfindlichkeit des Apparates war sehr genügend; sie lässt sich durch Verengerung der Kapillare beliebig steigern. Ich habe sie so geregelt, dass die grössten vorkommenden Geschwindigkeiten höchstens 2 bis 3 cm Ausschlag gaben.

Da die beobachteten Perioden meist mehrere Minuten (bis Stunden) betrugen, so war eine ziemlich geringe Geschwindigkeit für die Bewegung des Papiers erforderlich. Ich erhielt sie, indem ich mit der Stundenaxe einer gewöhnlichen Weckeruhr eine Walze von etwa 4 cm Durchmesser verband, welche den Papierstreifen mit einer Geschwindigkeit von 12·8 cm in der Stunde fortführte. Um eine sichere Fortführung ohne zu grosse Belastung der Uhr zu erzielen, erwies es sich am zweckmässigsten, die aus Messingrohr gefertigte Walze mit Bernsteinlack, dem etwas Terpentin zugesetzt war, zu überziehen. Die ganz wenig klebrige Beschaffenheit der Oberfläche verhinderte vollständig das Gleiten, ohne dass das Papier mehr als nötig festgehalten wurde. Zum sicheren Anschluss lag eine zweite, mit Ringen von Samt überzogene Walze in einem Schlitzlager über der ersten, und drückte durch ihr Gewicht das Papier genügend fest an.

Zum Schreiben diente eine Glasfeder nach C. Ludwig. Eine solche stellt man sich her, indem man ein dünnwandiges Rohr von 0·3 bis 0·4 cm Weite kapillar auszieht, die Kapillare mit einem scharfen Glasmesser eben abschneidet und rund schmilzt. Soll die Feder fein schreiben, so muss die Kapillare sehr dünn sein, und das für den leichten Gang der Feder wesentliche Rundschmelzen führt leicht zu einem völligen Verschluss. Man muss daher den Handgriff ein wenig üben und eine sehr kleine Flamme anwenden. Federn, die nicht eben abgeschnitten sind, schreiben nicht zuverlässig; man untersucht sie daher vor dem Gebrauche unter einer guten Lupe. Die Kapillare wird schliesslich rechtwinklig abgebogen, so dass das Ganze die

Fig. 4.

Gestalt Fig. 4 erhält. Eine gute derartige Feder schreibt mit einer Füllung von zwei bis drei Tropfen Tinte eben so viele Tage.

Als Tinte dient eine Lösung irgend eines wasserlöslichen Anilinfarbstoffes. Im Interesse einer späteren photographischen Wiedergabe der Kurven nimmt man nicht das gewöhnlich benutzte Anilinviolett, sondern einen roten oder braunen Farbstoff; ich habe Eosin angewendet.

Um die Versuche, von denen sich jeder durch eine Anzahl Stunden ausdehnte, nach Bedarf vervielfältigen zu können, habe ich die Walze lang genug machen lassen, um fünf Papierstreifen nebeneinander zu fördern, und fünf Druckschreiber angebracht. Das Uhrwerk erwies sich auch dieser Aufgabe gewachsen, und durch die Anwendung der Druck-

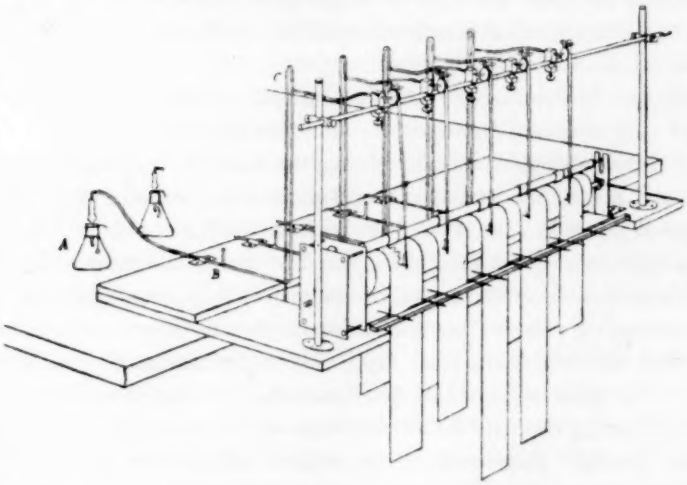


Fig. 5.

walze mit Samtringen liess sich auch ein sicheres Mitnehmen aller fünf Papierbänder (das anfangs Schwierigkeiten machte) erzielen. Fig. 5 giebt eine Vorstellung von dem Apparate.

3. Was nun das allgemeine Verhalten des Chroms bei der Auflösung in verdünnten Säuren anlangt, so sind die grundlegenden Beobachtungen hierüber bereits von Hittorf in seiner oben erwähnten Arbeit mitgeteilt worden. Hinzuzufügen ist noch, dass der passive Zustand dem Metall durch Behandeln mit einem beliebigen Oxydationsmittel erteilt werden kann. Ich habe Kaliumpermanganat, Jodjodkalium, Ferricyankalium, Eisenchlorid, Kaliumnitrit, Chromsäure mit wesentlich gleichem Erfolge angewendet; auch der Luftsauerstoff scheint insbesondere das feuchte Metall ziemlich schnell inaktiv zu machen. Reduktions-

mittel erzeugen wieder Aktivität, doch müssen sie zu diesem Zwecke ziemlich kräftig sein. Mit Natriumsulfit konnte ich keine Aktivierung erzielen, ebensowenig mit Eisenvitriol. Sicher wirkt die Berührung mit Zink, Kadmium, Eisen; Zinn und Blei liegen an der Grenze. Hieraus lässt sich das elektrische oder chemische Potential, das für die Aktivierung erforderlich ist, abschätzen. Genauere Messungen über diesen Gegenstand habe ich zur Zeit nicht beabsichtigt.

Beim Liegen unter Salzsäure — unter welcher Bezeichnung fortlaufend eine ungefähr doppelt normale Lösung, 73 g im Liter verstanden werden soll — wird das inaktive Metall wieder aktiv und beginnt nach kürzerer oder längerer Zeit sich unter lebhafter Gasentwickelung aufzulösen. Die Zeit, bis zu der dies eintritt, hat sich bei mehreren ganz gleich behandelten Stücken als sehr verschieden erwiesen, so dass sie von Zufälligkeiten abhängt. Den wesentlichsten Einfluss haben anscheinend die Spalten und Risse, die in dem stark krystallinischen Metalle immer vorhanden sind. In die feineren von ihnen dringt das Oxydationsmittel nicht vollständig ein, und nach längerem Liegen unter der Säure kriecht schliesslich diese vermöge der Kapillarwirkung bis zu solchen nicht inaktiv gewordenen Stellen vor. Da, wie der Versuch alsbald lehrt, ein inaktives Stück Chrom durch Berühren mit einem aktiven unter der Säure gleichfalls aktiv wird, so genügt die kleinste aktive Stelle, um das ganze Stück aktiv zu machen.

Unter Umständen hat sich indessen eine sehr lange währende Inaktivität beobachten lassen, wenn auch das Metall mit Säure in Berührung stand. Man wird daher die Möglichkeit zugeben dürfen, dass, wenn sekundäre Einflüsse der eben geschilderten Art vermieden werden, das inaktive Metall auch bei Berührung mit Salzsäure seinen Zustand beibehält.

4. Wenn man ein Stück des Metalls in dem oben beschriebenen Apparate in Salzsäure auflöst, so zeigt die vom Druckschreiber aufgezeichnete Linie eine lange Reihe von regelmässigen Oscillationen oder Wellen.

Die regelmässigsten Erscheinungen erhielt ich, wenn das Metall erst durch ein Oxydationsmittel passiv und dann durch Berühren mit Zink oder Kadmium — ich habe fast immer das letzte Metall benutzt — unter der Säure wieder aktiv gemacht wurde. Fig. 6 stellt die Linie dar, welche ein Stück Chrom, das mehrere Tage unter einem Gemisch von Kaliumbichromat und Salzsäure gelegen hatte (wobei sein Glanz unverändert geblieben war), nach dem Aktivieren mit Kadmium bei der Auflösung in zweifach normaler Salzsäure ergab. Die Linie ist

fast in natürlicher Grösse (128 : 100) ohne jede Änderung photographisch getreu wiedergegeben; sie ist in Stücke geschnitten, von denen jedes eine Stunde bedeutet, und die Stücke sind untereinander gesetzt. Wie

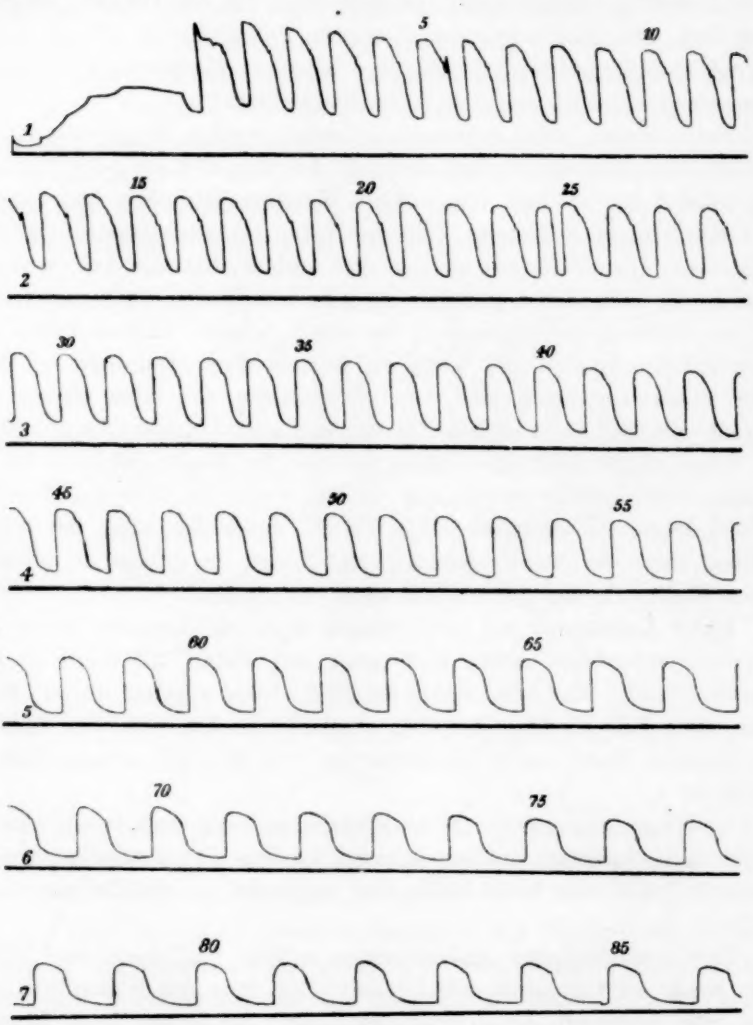


Fig. 6.

man sieht, hat sich das Metall zuerst etwas unregelmässig zu lösen angefangen; dann haben nach Verlauf einer Viertelstunde die regelmässigen Perioden begonnen und haben sich während der sieben Stunden, durch welche die Erscheinung verfolgt wurde, ununterbrochen fortgesetzt. Aus

der Form der Linien am Ende der siebenten Stunde ersieht man, dass man die Beobachtung noch sehr viel länger hätte ausdehnen können, ohne dass sich Erhebliches geändert hätte.

Für die Deutung der Linie ist zu beachten, dass die Ordinaten, welche den Geschwindigkeiten annähernd proportional sind, nicht durch Gerade dargestellt werden, sondern durch Kreisbogen von 15·63 cm Radius, die senkrecht auf der unteren Geraden, die den Druck und damit die Geschwindigkeit Null darstellt, stehen[1]).

Die allgemeine Form der Linie zeigt, dass am Anfange jeder neuen Periode die Beschleunigung sehr plötzlich einsetzt; die nach links liegenden Seiten der Wellen weichen nur wenig von der kreisförmigen Ordinatenlinie ab. Das Absinken von diesem schnell erreichten Maximum erfolgt immer langsamer und ist, namentlich am Anfange der Versuche, durch häufige kleine Unstetigkeiten unterbrochen. Auf letztere soll später eingegangen werden.

Im Laufe des Versuches wird die Periode immer länger. Die Zunahme ist ziemlich regelmässig und würde wohl noch regelmässiger sein, wenn nicht die Temperatur, auf deren Konstanterhaltung zunächst noch nicht Bedacht genommen wurde, sich langsam geändert hätte. Die Zunahme der Reaktionsdauer ist durch die allmähliche Erschöpfung der Säure bedingt; später wird der Einfluss der Verdünnung der Säure besonders betrachtet werden.

Die Perioden sind nicht immer so regelmässig, wie in dem eben beschriebenen Falle, beiläufig dem ersten, der mit dem oben geschilderten Apparate aufgenommen wurde. Fig. 7 stellt die Linie dar, welche ein anderes Stück geschrieben hatte. Es war ohne jede weitere Vorbereitung in die Säure gebracht worden und hatte sich nach etwa 20 Minuten zu lösen begonnen. Wie man sieht, ist eine Wiederholung der Erscheinung zwar vorhanden, indem namentlich die Spitze am Anfange jeder Periode, und die annähernd konstante starke Entwickelung, auf die eine viel kürzere Pause folgt, sich regelmässig wiederholen. Die Länge der Periode schwankt aber ohne ersichtliche Regelmässigkeit hin und her.

Eine so wenig regelmässige Linie ist indessen eine Seltenheit. Von den mehr als hundert Linien, die ich beobachtet habe, ist die vorliegende eine der unregelmässigsten.

---

[1]) Der Radius in den Originalen ist 20 cm; um aber die Ablesung der Kurven zu erleichtern, sind die Figuren im Verhältnis von 128 : 100 verkleinert worden, so dass jede Stunde durch 10 cm dargestellt wird.

Bemerkt sei noch, dass die kleinen Schwankungen kurz vor jedem Abfall keineswegs zufällige Unregelmässigkeiten des Apparates sind. Sie stellen wirkliche schnelle Änderungen in der Entwickelung des Gases dar, die in ähnlicher, nur viel regelmässigerer Gestalt häufig genug auftreten.

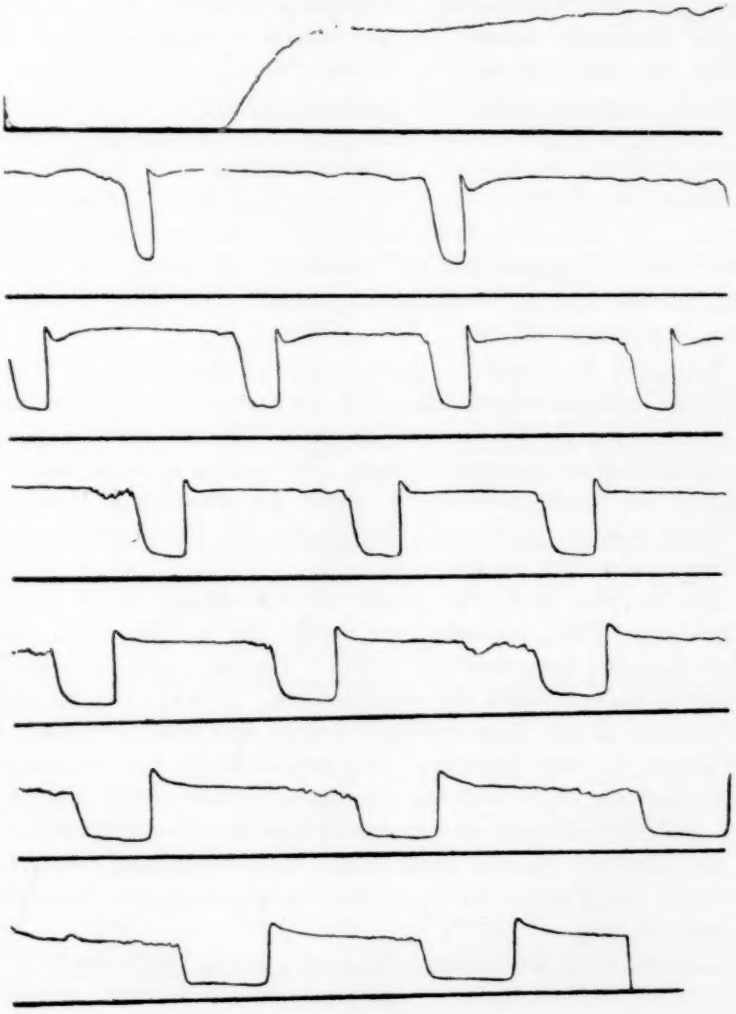


Fig. 7.

5. An dem Auftreten der Perioden konnte nun die Beschaffenheit des Metalls, der Lösung oder beider bestimmend beteiligt sein. Um diese Frage zu entscheiden, stellte ich folgende Versuche an.

Es wurden zwei Entwickelungsgefässe mit Salzsäure und je einem Stück Metall beschickt und durch ein *T*-Stück mit demselben Druckschreiber verbunden. Dann musste in jedem Gefäss sich eine eigene Periode herstellen, und der Apparat musste die Summe beider Geschwin-

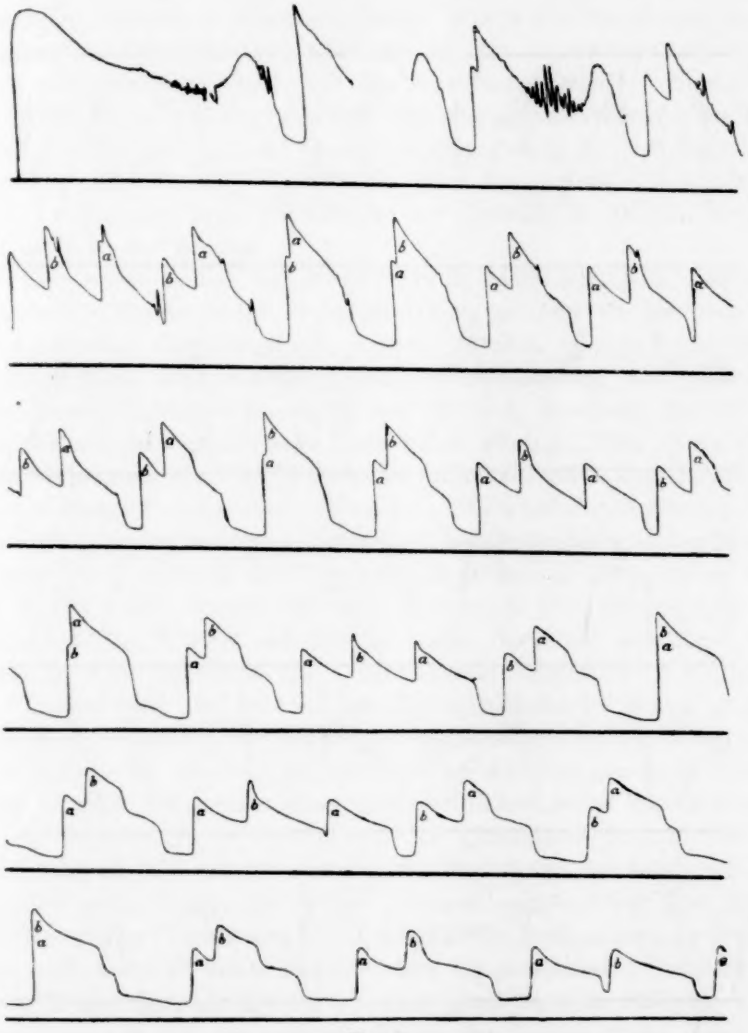


Fig. 8.

digkeiten angeben, d. h. eine Linie schreiben, die sich aus der Addition zweier Linien von verschiedener Periode ergiebt. In Fig. 8 ist diese Linie dargestellt; gemäss dem Gesetz der langsam zunehmenden Perio-

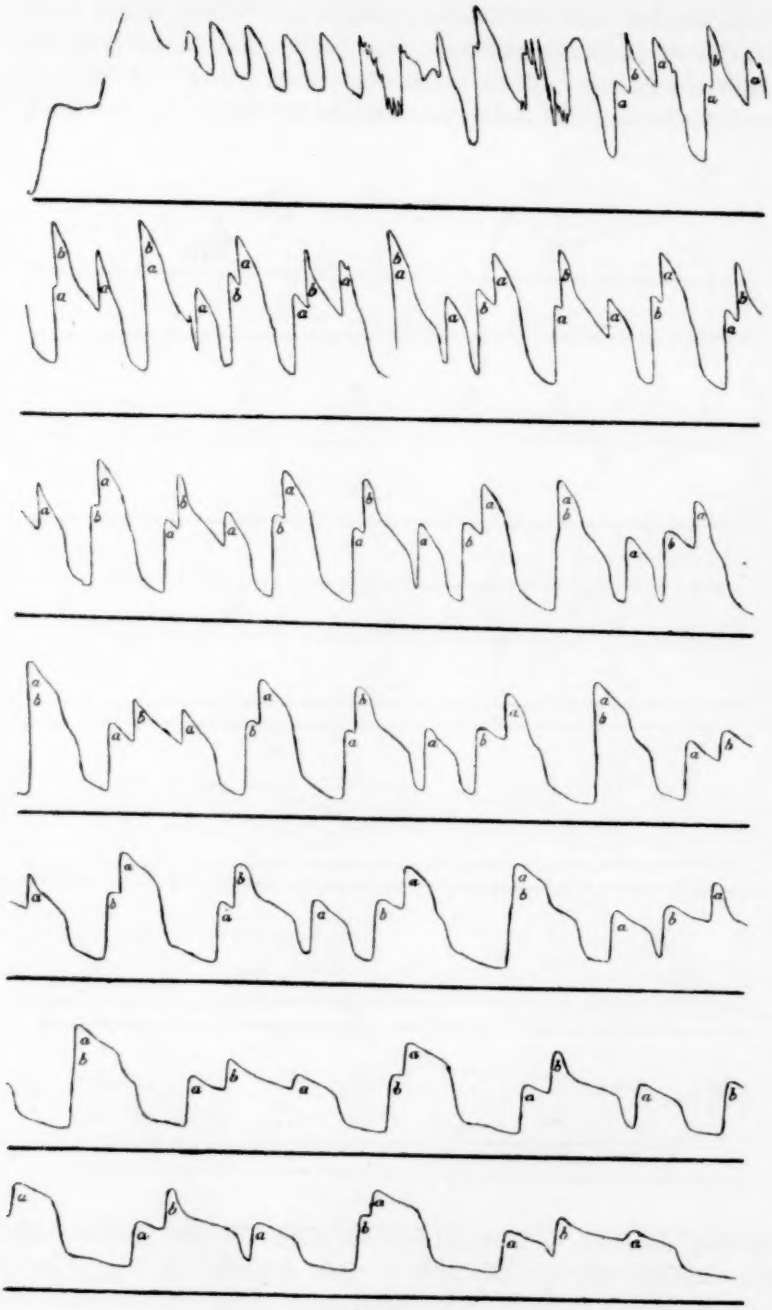


Fig. 9.

den lassen sich die zu jedem der beiden Metallstücke gehörigen Gipfel leicht voneinander unterscheiden, und in der Figur sind sie durch die Bezeichnung a und b erkennbar gemacht.

Nun wurde der gleiche Versuch angestellt, indem zwei Stücke Metall in dasselbe Gefäss gehängt wurden, doch so, dass sie nicht in metallische Berührung kommen konnten. Wurde die Erscheinung durch Vorgänge in der Flüssigkeit bedingt, so war zu erwarten, dass eine Linie mit einfacher Periode, wie Fig. 6, auftreten würde. Waren dagegen die Metallstücke mit ihrer besonderen Beschaffenheit die Ursache der Perioden, so war eine Summenlinie nach Art der Fig. 8 zu erwarten. Fig. 9 stellt die erhaltene Linie dar: sie ist eine Summenkurve, und daher liegt die Ursache der Periodizität in dem Metalle und nicht in der Lösung.

Nun wurde endlich ein dritter Versuch derart angestellt, dass zwei verschiedene Stücke Metall so in die Lösung gehängt wurden, dass sie in metallischer Berührung mit einander standen. Gemäss der Thatsache, dass ein passives Stück Chrom durch Berührung mit einem aktiven gleichfalls aktiv wird, durfte man erwarten, dass beide Stücke wie eins wirken und eine einfache Linie geben würden. Dies wurde denn auch beobachtet, wie Fig. 10 ausweist. Aber ein glücklicher Zufall gestaltete diesen Versuch noch lehrreicher. Während der Auflösung sind die Stücke ausser Berührung gekommen; man sieht daher in der dritten Stunde bei * plötzlich eine Summenlinie auftreten. Dann haben sich die Stücke wieder berührt und drei gemeinsame Perioden geschrieben; schliesslich bei ** sind sie dauernd ausser Berührung gekommen und haben bis zum Abbrechen des Versuches eine Summenlinie geschrieben.

Daraus geht also hervor, dass die metallische Berührung genügt, aber auch notwendig ist, um zwei verschiedenen Stücken Chrom dieselbe Periode zu erteilen. Im Anschluss an die oben gemachte Bemerkung über die Aktivierung eines passiven Stückes durch ein aktives ist es von Interesse zu bemerken, dass die gemeinsame Periode bei der Berührung die kleinere von beiden ist. Es hat also das Stück, welches schneller aktiv wurde, das andere jedesmal mitgenommen, und dieses hat seine eigene Periode eingebüsst. Ein Einfluss des langsameren Stückes lässt sich vielleicht darin erkennen, dass die gemeinsamen Perioden ein wenig länger sind, als die des einzelnen geschwinderen Stückes. Doch kann dies auch mit der grösseren Fläche der beiden Stücke, die aktiv werden musste, zusammenhängen: ohnedies ist der Unterschied nur klein.

6. Die Dauer der Perioden ist nicht nur von der Natur des Metalls und der Säure, bezw. ihrer Temperatur und Konzentration abhängig,

sondern auch noch von anderen Umständen, unter denen die vorgängige Behandlung der Oberfläche eine Rolle zu spielen scheint. Man erhält im allgemeinen unter sonst gleichen Umständen mit Stücken derselben Probe des Metalls verschiedene Perioden, und es ist mir nicht gelungen, bestimmte Werte willkürlich hervorzurufen.

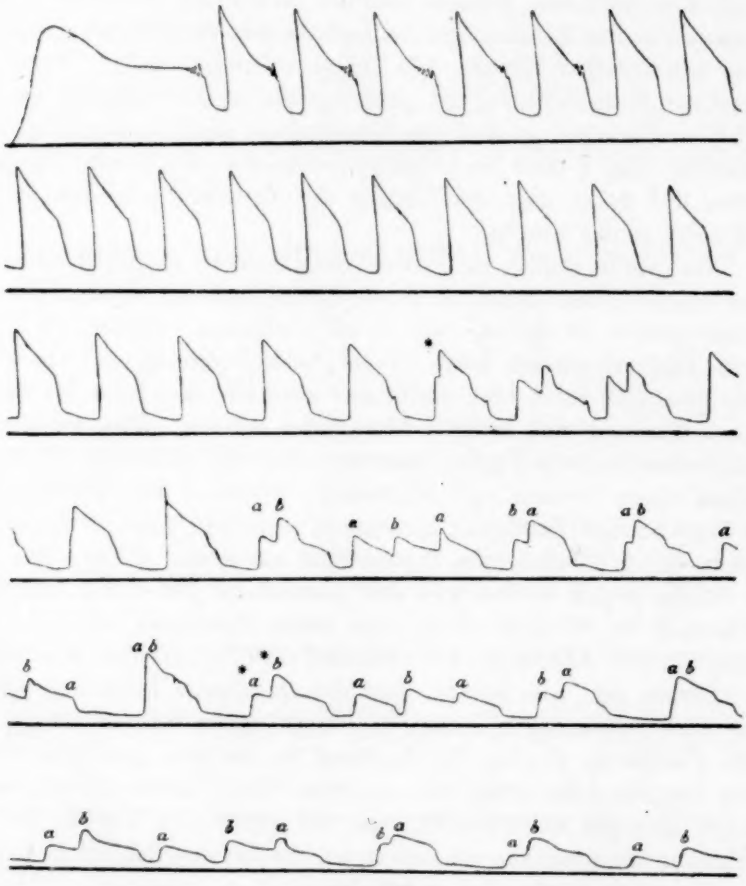


Fig. 10.

Wenn man indessen ein Stück Metall mit frischer Säure angesetzt hat, und man überträgt es, nachdem die Reaktion eine Stunde oder einige gedauert hat, in eine neue Menge frischer Säure, so stellen sich im wesentlichen dieselben Formen der Schwingung ein, doch mit Unterschieden, welche die vollständige Übereinstimmung verhindern. Fig. 11 zeigt einen derartigen Versuch, der durch die auffälligen Gestalten der

Kurve besonders charakteristisch ist. In I ist der Verlauf der ersten Reaktion dargestellt; man sieht nach der ersten scheinbaren[1]) Erhebung die guirlandenförmigen Gestalten der Reaktionskurven auftreten, welche anders verlaufen, als die gewöhnlicheren Gestalten, wie sie z. B. Fig. 6 aufweist. An Stelle des plötzlichen Anstiegs am Beginn jeder neuen

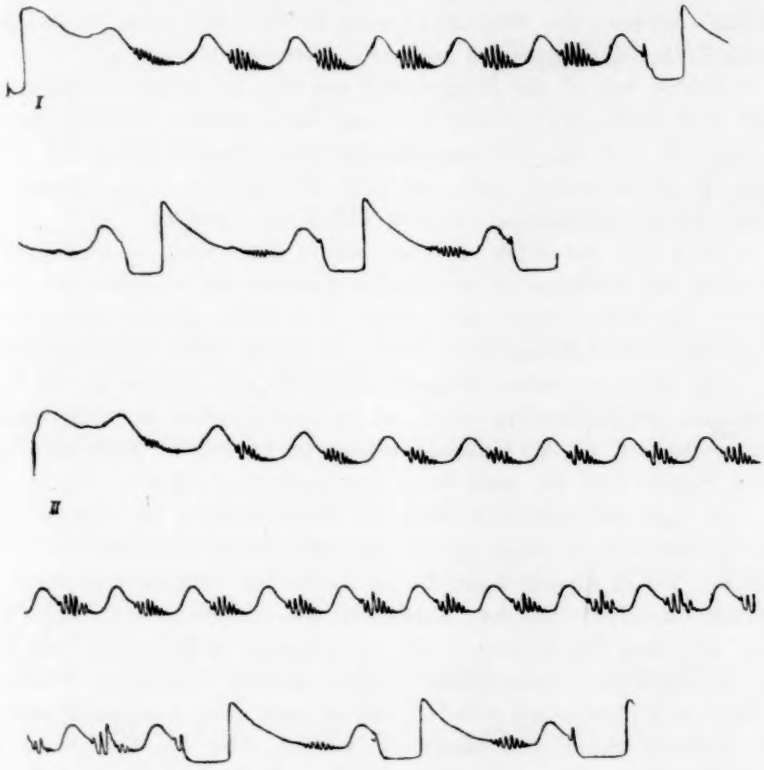


Fig. 11.

[1]) Am Anfange jedes Versuches ist der Apparat mit Luft gefüllt, welche allmählich durch den entwickelten Wasserstoff verdrängt wird. Da die innere Reibung der Luft viel grösser ist, als die des Wasserstoffs, so stellt sich während ihres Durchganges durch die Kapillare ein entsprechend grösserer Druck ein, und die Kurven zeigen sämtlich am Anfange jeder neuen Reihe eine starke Erhebung, welche nicht ein Ausdruck einer besonders grossen Geschwindigkeit ist. Ich habe davon abgesehen, durch vorgängiges Füllen des Apparates mit Wasserstoff diese Erscheinung zu vermeiden, da die absoluten Grössenwerte der Geschwindigkeiten nie zu Schlüssen benutzt worden sind, sondern nur die Periode ihrer Veränderlichkeit. Doch habe ich nicht unterlassen wollen, zum richtigen Verständnis der Linien auf diesen Punkt hinzuweisen.

Periode erfolgt hier die Beschleunigung der Reaktion langsam; dafür treten dann über der Hauptschwingung Nebenschwingungen von ganz kurzer Periode, von der Ordnung einer Minute, ein, welche das Minimum jeder Hauptschwingung überlagern. Überaus merkwürdig ist hierbei die Genauigkeit, mit der sich die Formen dieser Nebenschwingungen wiederholen, indem sie sich gleichzeitig langsam umbilden; beide Thatsachen schliessen die Möglichkeit eines Zufalles oder einer durch irgend einen Fehler des Apparates bewirkten Nebenerscheinung aus [1]).

Kehren wir zu der Betrachtung von Fig. 11 zurück, so finden wir, dass nach sechs „Guirlanden" eine neue Form einsetzt, die etwa doppelt so lang ist, und eine viel zusammengesetztere Beschaffenheit hat. Auch diese Form wiederholt sich mit allen Einzelheiten (man beachte die kleine Spitze unmittelbar vor dem Abfall der Periode).

Wird nun das Stück in frische Säure übertragen, so wiederholt es zunächst die Anfangsform mit grosser Annäherung, schreibt dann Guirlanden und ersetzt diese nach einiger Zeit durch die zusammengesetzte Form mit der Schlussspitze. Während soweit volle Übereinstimmung herrscht, sogar in kleinen Besonderheiten, die sich leichter an der Figur verfolgen, als beschreiben lassen, so ist doch insofern eine Verschiedenheit vorhanden, als die Guirlanden hier viel zahlreicher sind; statt nach einer Stunde tritt die neue Form erst nach mehr als zwei Stunden ein.

Es folgt hieraus, dass auch die Beschaffenheit der Lösnng einen mitbestimmenden Einfluss auf die Art hat, in welcher sich das Chrom auflöst. Ob in diesem Falle die im Laufe des Vorganges eintretenden Verschiedenheiten von der Anhäufung des Chromsalzes in der Säure oder von dem Verschwinden des vorhandenen aufgelösten Sauerstoffs in der Flüssigkeit oder irgend einem anderen Umstande herrühren, welcher sich gleichzeitig geändert hat, ist noch nicht festgestellt worden. An späterer Stelle wird dargelegt werden, dass die Periode in der mannigfaltigsten Weise durch verschiedene Stoffe beeinflusst wird.

7. Um die Frage zu beantworten, ob die Verschiedenheiten der Formen, welche die Schwingungen von Fall zu Fall zeigen, von der vorausgegangenen Behandlung der Oberfläche der Metallstückchen abhängen, habe ich eine Anzahl kleinerer Stückchen aus derselben Schmelze

[1]) An späterer Stelle wird ein weiterer Beweis für die objektive Existenz dieser schnellen Geschwindigkeitsänderungen erbracht werden, indem gleiche Änderungen in der elektromotorischen Kraft des Chroms auftreten. Auch gelingt es leicht, durch unmittelbare Beobachtung der Entwickelungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs mittels Blasenzählens sich von der Wirklichkeit dieser kleinen Perioden zu überzeugen.

mit verschiedenen Oxydationsmitteln passiv gemacht und dann unter Salzsäure bei Zimmertemperatur freiwillig aktiv werden lassen. Es wurden in der That sehr verschiedene Gestalten erhalten, welche in

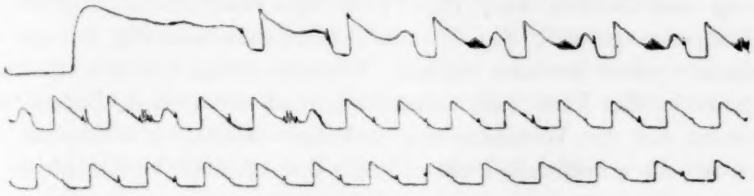


Fig. 12.

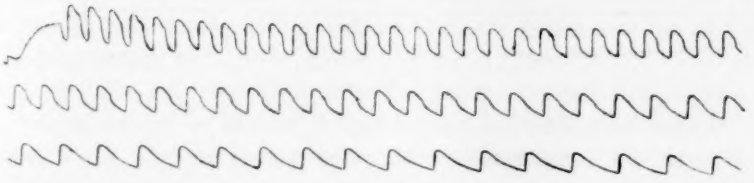


Fig. 13.

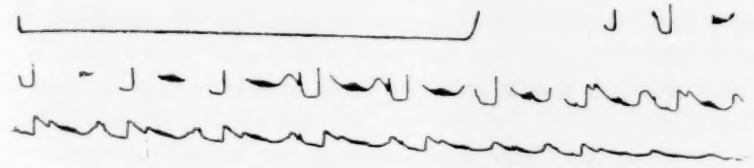


Fig. 14.

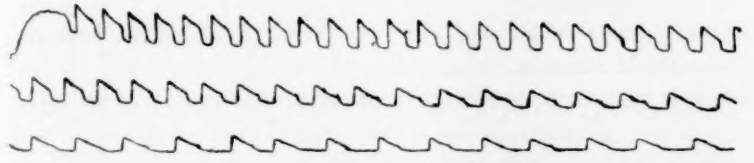


Fig. 15.

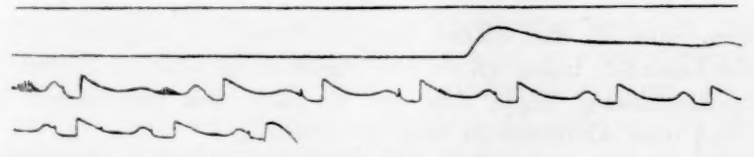


Fig. 16.

den Figuren 12 bis 16 wiedergegeben worden sind. Zu diesen ist ausserdem zu bemerken, dass sie der besseren Übersicht wegen in halb so grossem Massstabe wie die früheren dargestellt sind; je 5 cm der

Abscissenaxe bedeuten eine Stunde, und jedes Stück ist somit zwei Stunden lang.

Von den Linien bezieht sich Fig. 12 auf ein Stück, das mit Jodlösung vorbehandelt war; Fig. 13 ist mit Eisenchlorid, Fig. 14 mit Kaliumpermanganat[1]), Fig. 15 mit Ferridcyankalium, Fig. 16 mit Kaliumnitrit passiv gemacht worden. Wie man sieht, sind die erhaltenen Formen in der That sehr verschieden, und wenn diese Unterschiede konstant mit der Vorbehandlung verknüpft wären, so würde auf ihre Ursache ein erhebliches Licht fallen. Um hierüber Gewissheit zu er-

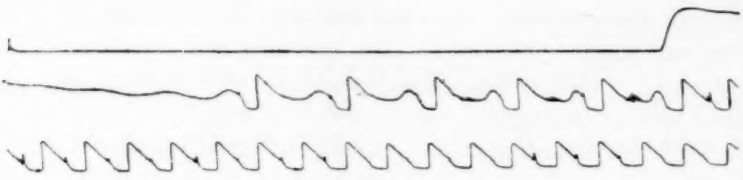


Fig. 17.

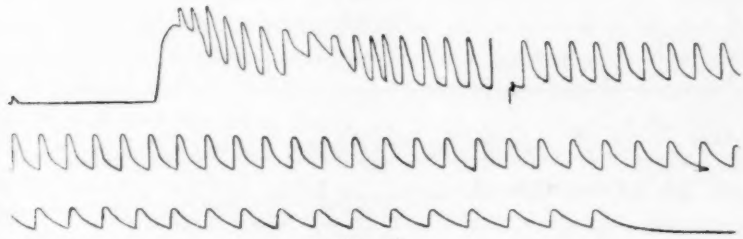


Fig. 18.

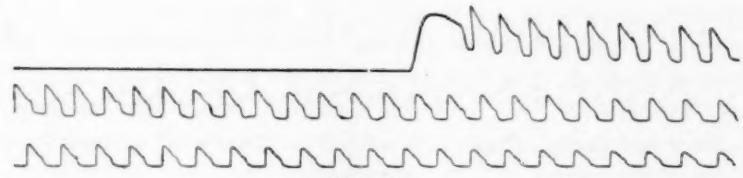


Fig. 19.

langen, habe ich drei Stücke desselben Metalls in möglichst gleicher Weise behandelt, indem ich sie eine Stunde neben einander in derselben Eisenchloridlösung liegen liess und sie nach dem gemeinsamen Abwaschen ohne Aktivieren in Salzsäure übertrug.

Die erhaltenen Resultate zeigten, dass hierdurch die Stücke kein gleichartiges Verhalten erlangt hatten. Aus den entsprechenden Figuren

[1]) In Fig. 14 hatte sich die Feder zeitweilig vom Papier entfernt und so die Kurve lückenhaft gemacht.

17, 18 und 19[1]) geht zunächst hervor, dass die Zeit des Angehens bei allen dreien wesentlich verschieden war. Fig. 17 brauchte dazu fast zwei Stunden, Fig. 18 eine halbe und Fig. 19 eine ganze Stunde.

Ferner sind auch die Gestalten der drei Linien so verschieden, wie die der mit verschiedenen Oxydationsmitteln erhaltenen. Die Vorbehandlung hat somit keinen konstanten Einfluss auf die Gestalt der Linien, und diese rührt also von einem Umstande her, der im Metall und nicht auf seiner Oberfläche befindlich ist.

Der gleiche Schluss wird durch die auffällige Genauigkeit bestätigt, mit welcher sich bei der fortdauernden Lösung die Formen wiederholen. Ich habe oft den Versuch bis zum vollständigen Verbrauch des sich lösenden Metalls durchgeführt, und die Perioden haben sich bis zu Ende beobachten lassen.

Auch habe ich vergeblich versucht, die an den mit Kaliumpermanganat vorbehandelten Stücke, Fig. 14, aufgetretenen „Guirlanden" auf gleiche Weise an anderen Stücken hervorzubringen. Sie traten oft genug auf, wenn kein Permanganat angewendet wurde, und blieben bei Stücken fort, die mit Permanganat passiv gemacht worden waren.

8. Als meine Versuche etwa bis zu diesem Punkte gediehen waren, hatte sich der kleine Vorrat an Chrom, den ich besass, so weit vermindert, dass ich mich an Herrn Dr. Goldschmidt mit der Bitte wandte, mir neues Material zu schicken. Mit der grössten Bereitwilligkeit stellte er mir beliebige Mengen zur Verfügung und sandte mir zunächst eine Probe seines reinsten Metalls, wie er es jetzt ständig herstellt. Als ich dieses unter ganz denselben Verhältnissen untersuchte, unter denen mir die alte Probe die Schwingungen gegeben hatte, traten nur glatte Kurven von der typischen Form auf, wie sie alle anderen Metalle zeigen. Ich hatte schon vorher, um mich zu überzeugen, ob es sich nicht etwa um eine allgemeine, nur bisher übersehene Erscheinung bei der Auflösung der Metalle in Säuren handele, eine Anzahl anderer Metalle, insbesondere Zink, Eisen und Mangan untersucht, aber niemals Schwingungen beobachten können. Vielmehr verlief die Gasentwickelung immer in derselben Weise: nach einer „Induktionszeit", in welcher einerseits die Oberfläche des Metalls die rauhe Beschaffenheit annimmt, die sie während der Auflösung beibehält, andererseits die Sättigung und Übersättigung der Lösung mit Wasserstoffgas erfolgt, wird bald ein Höchstwert der Geschwindigkeit erreicht, der dann infolge der Abstumpfung der Säure abnimmt, und zwar um so langsamer, je geringer die Auf-

[1]) Massstab 5 cm = 1 Stunde.

lösungsgeschwindigkeit, und je grösser die benutzte Säuremenge ist. Ebenso verhielt sich das reine Chrom.

Es begann nun für mich eine sehr grosse Reihe von Versuchen, womöglich Umstände ausfindig zu machen, unter denen das neue Chrom gleichfalls Schwingungen zeigt, doch waren sie vergeblich. Es konnte kein Verfahren gefunden werden, durch welches Schwingungen an diesem Metall hervorgerufen wurden. Es wurde dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die auffallende Eigentümlichkeit meines Metalls von irgend einer Beimischung herrührte, welche sich in den älteren Proben befand und in den neuen nicht mehr vorkam.

Die vergeblichen Versuche, das neue Chrom zum Schwingen zu bringen, sollen kurz angegeben werden, da in diesem unbekannten Gebiete auch negative Ergebnisse einen gewissen Wert besitzen.

Wirkungslos war: Kupferchlorid, Natriumsulfit, dauernde Berührung mit metallischem Platin, Benutzung einer Lösung, in welcher ein schwingendes Stück sich teilweise gelöst hatte, Änderung der Temperatur zwischen 0 und 50°, Vorbehandeln des Stückes mit Chromsäure, Kaliumpermanganat, Schmelzen mit Zinkchlorid, Glühen und Abschrecken in Wasser und in Säuren, Schmelzen mit Salpeter, Glühen mit Natriumphosphat auf Kohle (um das Metall phosphorhaltig zu machen), Umschmelzen im elektrischen Ofen unter Leuchtgas, um ein kohlehaltiges Metall zu erlangen[1]), Benutzung als Anode mit einer Spannung von 10 Volt, Zusatz von Alkohol, Eisenchlorür, Eisenchlorid, kolloidalem Platin, Chromsäure, Kaliumnitrit.

Ferner hatte mir Herr Dr. Goldschmidt verschiedene Proben Metall mit Zusatz von Eisen schmelzen lassen; auch diese ergaben keine Schwingungen, so dass es aussah, als wenn meine weiteren Untersuchungen ein vorzeitiges Ende nehmen müssten, da nur wenige Gramme der ursprünglichen Probe übrig geblieben waren.

Zufällig besass Herr Dr. Goldschmidt noch einige Stücke von dem Metall, das er in den ersten Zeiten seiner Versuche dargestellt hatte, und opferte auch diese historischen Seltenheiten meinen Untersuchungen. Sie erwiesen sich glücklicherweise als gleichfalls mit der Eigenschaft des Schwingens ausgestattet, so dass ich die Arbeit, wenn auch unter möglichster Schonung des Materials, fortsetzen konnte. Inzwischen sollen die Versuche, synthetisch das schwingende Chrom zu gewinnen, weitergeführt werden, und ich habe Herrn Dr. Goldschmidt

[1]) Das Metall war nach dieser Behandlung mit grossen Schuppen von Graphit durchsetzt und konnte unter Salzsäure überhaupt nicht mehr aktiv gemacht werden.

auch hier für die unermüdliche Bereitwilligkeit zu danken, mit der er allen meinen Wünschen in Bezug auf anzustellende Versuche entgegenkam.

9. Die periodischen Erscheinungen treten nicht als Eigenschaft mit Salzsäure allein auf; sie lassen sich auch mit anderen Säuren erhalten. Die Auswahl geeigneter Säuren ist ziemlich beschränkt, da nur die stärksten schnell genug auf das Chrom wirken; dabei können noch spezifische Eigentümlichkeiten, wie bei der Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure (s. w. u.) das Entstehen der Schwingungen verhindern. Die meisten Versuche machte ich mit Schwefelsäure.

Die Säure ist zwar bedeutend weniger dissociiert, als die Salzsäure, doch in molekular-normaler Lösung (also äquivalent der gewöhnlich benutzten Salzsäure) wirkt sie stark genug auf das Chrom ein, um die

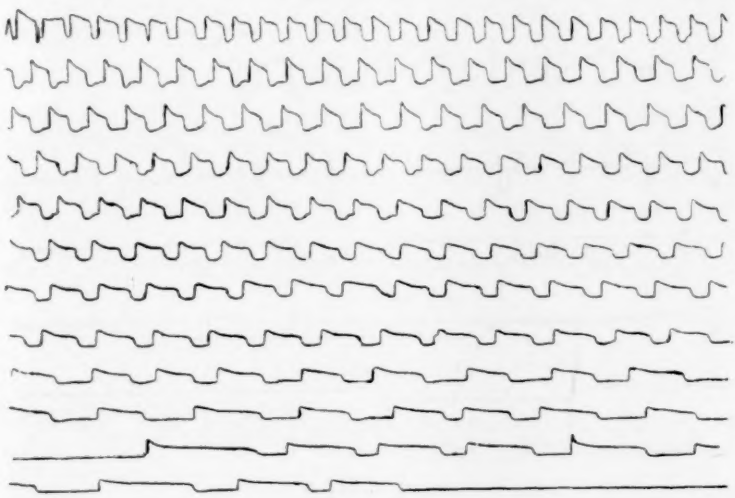


Fig. 20.

Beobachtung der Schwingungen bequem zu gestatten. Die Erscheinungen sind womöglich noch regelmässiger, als bei der Salzsäure; Fig. 20[1]) zeigt einen Versuch, der über 24 Stunden bis zur völligen Auflösung des Stückes fortgesetzt wurde. Die kleineren Ordinaten der Wellen entsprechen der geringeren Entwickelungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei der Einwirkung der Schwefelsäure; dieser Umstand bewirkt andererseits die grosse Dauer der ganzen Erscheinung. Auch hier kann man die durch die allmähliche Sättigung der Säure bedingte Zunahme der Dauer einer Periode gut beobachten.

[1]) Massstab 5 cm = 1 Stunde.

10. Die Konzentration der Säure hat einen bedeutenden Einfluss in solchem Sinne, dass die Dauer der Perioden zunimmt, wenn die Konzentration abnimmt. Fig. 21 zeigt diese Verhältnisse an Salzsäure. Ia ist eine Linie mit der gewöhnlichen, doppelt normalen Säure; unter Ib ist der Versuch an demselben Stücke mit frischer Säure wiederholt, zum Zeichen, dass es sich konstant verhält.

Dasselbe Stück, in eine halb so starke Säure gebracht, gab die Linie II, an welcher sich die Verlängerung der Perioden gleichzeitig mit der Abnahme der Höhe, d. h. der Entwickelungsgeschwindigkeit, sehr deutlich erkennen lässt. Als dann die Säure nochmals um die Hälfte

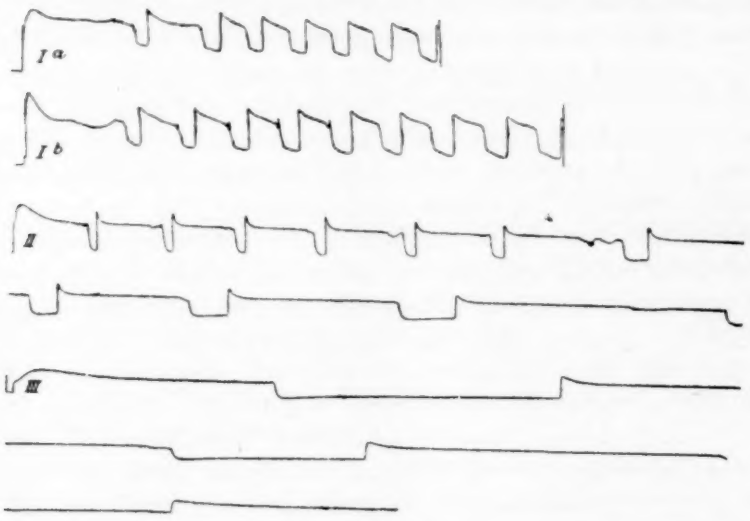


Fig. 21.

schwächer, also $^1/_2$-normal genommen wurde, erschien die Linie III, an der die gleichen Veränderungen in verstärktem Masse auftreten.

Dass es sich hier um konstante Erscheinungen handelt, geht aus Fig. 22 und 23 hervor, in denen entsprechende Beobachtungen an anderen Stücken wiedergegeben sind. Die Bezeichnung ist die gleiche, nur sind die Linien für die letzte Verdünnung fortgelassen worden, da in der halbnormalen Salzsäure diese Stücke überhaupt nicht schwangen, sondern sich sehr langsam stetig auflösten.

Das gleiche Ende war auch beim ersten Stück schliesslich eingetreten, nachdem es einige Schwingungen mit sehr langer Periode geschrieben hatte. Es handelt sich hier um eine allgemeine Erscheinung, die sehr häufig eintritt, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit durch einen

Umstand sehr gering geworden ist. In solchem Sinne wirkt ausser der Verdünnung insbesondere noch die Gegenwart negativer Katalysatoren, von denen später die Rede sein wird.

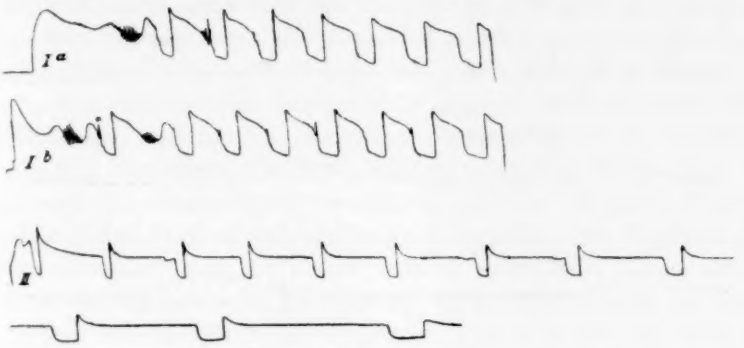


Fig. 22.

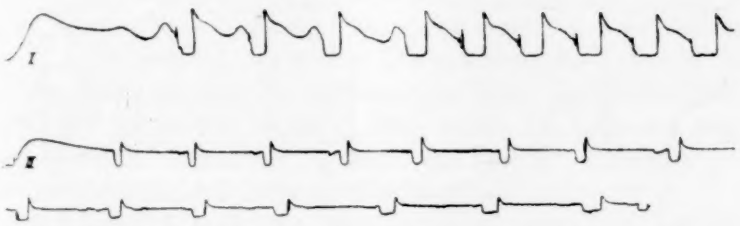


Fig. 23.

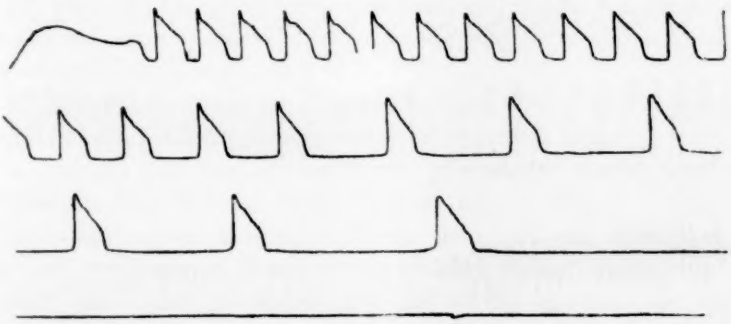


Fig. 24.

11. Dieses „Ausklingen“ der Schwingungen tritt auch bei einzelnen Stücken des Metalls ohne fremde Zusätze ein. Fig. 24 zeigt einen solchen Fall. Es war Chrom, das mir Dr. Goldschmidt als aus seinen ersten Schmelzen herrührend geschickt hatte, und von dem die meisten

Stücke in gewöhnlicher Weise zum Schwingen zu bringen waren. Dieses gab mit der doppelt normalen Salzsäure anfangs sehr schöne Wellen;

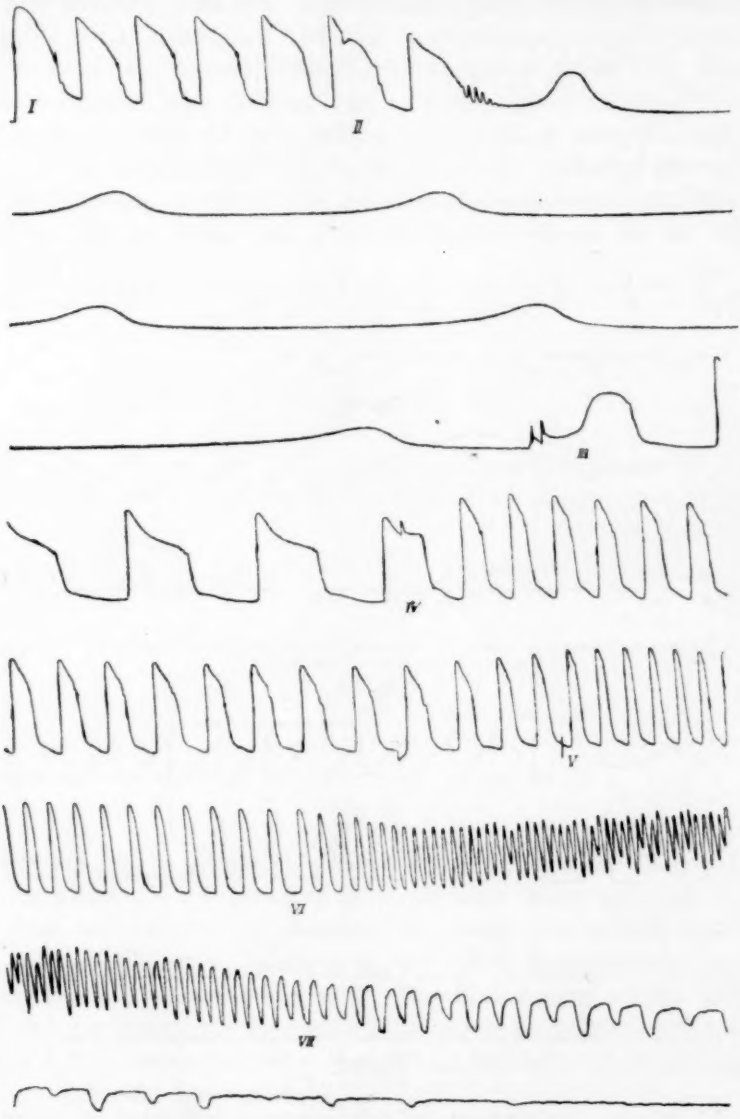


Fig. 25.

bald aber trat die charakteristische Verlängerung der Perioden ein, die bis zum vollständigen Aufhören der Schwingungen führt. Der Ver-

such wurde noch mehrere Stunden über die aus der Fig. 24 ersichtliche Zeit fortgesetzt, ohne dass neue Schwingungen eintraten. Als das Stück durch längeres Berühren mit Kadmium wieder aktiv gemacht worden war, traten ganz dieselben Erscheinungen wieder ein: zunächst regelmässige Schwingungen, die langsamer wurden und dann ganz aufhörten. Dieses Verhalten zeigte das Stück, bis es aufgelöst war.

12. Der Einfluss der Temperatur liegt in solchem Sinne, dass die Dauer der Perioden mit steigender Temperatur, d. h. steigender Wirksamkeit der Säure abnimmt, während sinkende Temperatur die entgegengesetzte Wirkung hat. In Fig. 25 sind die typischen Erscheinungen mit der gewöhnlichen Salzsäure dargestellt. Die Vorgänge bei Zimmertemperatur (etwa 18°) sind unter I verzeichnet. Dann wurde das Entwickelungsgefäss in Eis gestellt, worauf sehr schnell die mehr als fünfmal so langsamen Schwingungen von entsprechend geringer Amplitude einsetzten, die mit II bezeichnet sind. Bei III wurde das Gefäss in Wasser von Zimmertemperatur gestellt, worauf wieder die früheren Schwingungen begannen. Dann stellte ich das Entwickelungsgefäss in einen auf 30° erwärmten Thermostaten; die Folge ist eine erhebliche Beschleunigung der Schwingungen (IV). Die Wellen bei V sind bei 40° geschrieben worden. Nun wurde der Regulator ausgeschaltet und die Temperatur langsam bis auf 60° gesteigert (VI); schliesslich liess ich den Apparat erkalten (VII).

Wie man sieht, entspricht jeder Temperatur eine ganz bestimmte Periode in dem oben angegebenen Sinne. Das Verhältnis zwischen 0° und 60° ist 1:60 bis 1:80, entspricht also dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz, nach welchem eine Steigerung von 10° die Geschwindigkeit annähernd verdoppelt.

So regelmässige Vorgänge finden sich nicht immer, da die Neigung zum „Ausklingen“ starke Abweichungen hervorrufen kann.

In Fig. 26 sind die Erscheinungen dargestellt, welche sich mit Schwefelsäure (ein Mol im Liter) ergeben hatten. Unter I steht die bei Zimmertemperatur erhaltene Kurve; nach einigen Schwankungen stellen sich regelmässige Perioden von ziemlich kurzer Dauer ein.

Dann wurde das Entwickelungsgefäss in Eis gesetzt. Bei dieser Temperatur wurde zunächst nur die eben begonnene Periode beendet (II); dann schien das Schwingen ganz aufzuhören, doch nach zwei Stunden traten schwache Perioden von annähernd der Dauer der bei Zimmertemperatur vorhandenen ein. Dann wurde das Gefäss wieder aus dem Eise entfernt und der freiwilligen Erwärmung an der Luft überlassen (III). Man sieht, wie die Amplituden infolge der steigen-

den Temperatur zunehmen, bis wieder die gewöhnliche Regelmässigkeit da ist. Dann wurde das Gefäss in einen auf 37·5° erwärmten Thermostaten gebracht (IV). Die Folge ist eine bedeutende Zunahme der Entwickelungsgeschwindigkeit, aber unter gleichzeitigem Aufhören der Periodizität. Anfangs sind noch Schwingungen vorhanden, und ganz geringe Spuren solcher lassen sich noch im weiteren Verlaufe der Auflösung verfolgen; sie sind aber so gering, dass man sie unter anderen Umständen nicht als sicher vorhanden bezeichnen dürfte.

Als nun das Gefäss wieder auf Zimmertemperatur erkaltete, nahm die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend ab, und gleichzeitig verschwanden die letzten Spuren der Schwingungen (V).

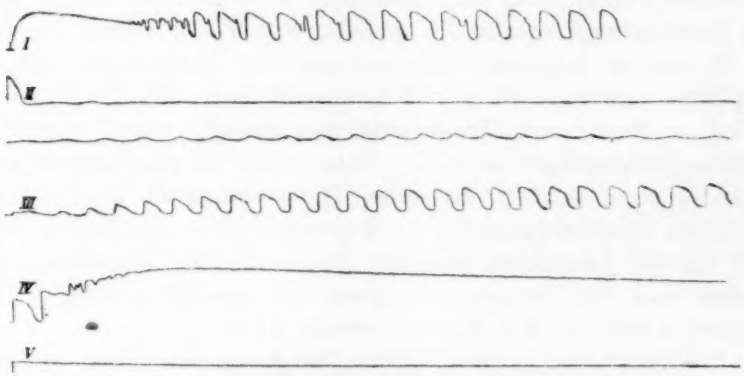


Fig. 26.

Durch diese Behandlung war das Stück Chrom abgeneigt geworden, überhaupt wieder periodisch sich zu lösen. Als die Säure erneut wurde, blieb es inaktiv, und als es durch Berührung mit Kadmium in den aktiven Zustand versetzt worden war, vollführte es vier regelmässige Schwingungen und wurde dann wieder inaktiv. Dieser Zustand war dauernd; der Versuch wurde über 10 Stunden fortgesetzt, ohne dass Perioden eintraten.

Schliesslich wurde das wirksamste Mittel auf das Stück angewendet, welches ich zur Erzeugung von Schwingungen kenne: es wurde in geschmolzenem Zinkchlorid erhitzt[1]). Der Erfolg war, dass das in die Säure zurückgebrachte Metall sich wieder periodisch löste. Dies dient gleichzeitig als Beweis dafür, dass die Ursache der Abneigung gegen die periodische Lösung in der Oberfläche des Stückes liegen kann.

[1]) Hittorf giebt (a. a. O.) dies Mittel zur Erzeugung der andauerndsten Aktivität an.

Auch der Salzsäure gegenüber verhielten sich manche Stücke bei 0° in solcher Weise, dass sie entweder keine oder bald aufhörende Schwingungen gaben. Ein solches Stück, das bei 0° keine Schwingungen geben wollte, wurde wiederholt abwechselnd auf 0° und 18° gebracht: immer traten bei Zimmertemperatur die Schwingungen ein, um bei 0° zu verschwinden. Auch hier erwies sich das Schmelzen mit Zinkchlorid wirksam: nach dieser Behandlung vollführte es schliesslich in Salzsäure bei 0° nach einigen Präliminarien, die etwa drei Stunden dauerten, sehr schöne Schwingungen (Fig. 27, zweite und dritte Reihe). Auf Zimmertemperatur gebracht (II), verkürzte es, wie gewöhnlich, seine Periode. Als es dann wieder auf 0° abgekühlt wurde (III), ging es zu

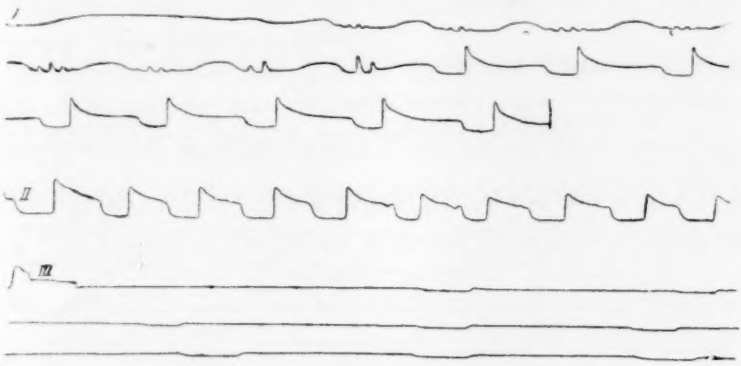


Fig. 27.

sehr langsamen Schwingungen von ungewöhnlich niedriger Amplitude über, die während langer Zeit andauerten und keine Neigung zum Verklingen zeigten.

Man sieht aus diesen Beobachtungen, auf welches verhältnismässig enge Temperaturgebiet das Auftreten regelmässiger Schwingungserscheinungen beschränkt ist. Es ist daher als ein besonderer Zufall anzusehen, dass sie überhaupt zur Beobachtung gelangen konnten, und man kann es als nicht unwahrscheinlich ansehen, dass auch andere Metalle ein ähnliches Verhalten aufweisen würden, wenn man die geeigneten Bedingungen von Temperatur und Beschaffenheit der Säure einzuhalten wüsste.

13. Wir wenden uns nun zu dem weitschichtigen Gebiete der gemischten Lösungsmittel. Benutzt man an Stelle der reinen Säuren Gemische derselben, oder macht man Zusätze anderer Art zu den Säuren, so ergeben sich ausserordentlich mannigfaltige Verhältnisse, die in das Gebiet der katalytischen Erscheinungen gehören. Und zwar sind hier

sowohl Beschleuniger wie Verzögerer vorhanden; es giebt Stoffe, welche die Perioden verkürzen, und solche, die sie verlängern. Namentlich die negativen Katalysatoren zeigen dabei eine ausserordentlich grosse Wirkung bei Verdünnungen, die an oder ausserhalb der Grenze der analytischen Nachweise liegen. Diese neuen Thatsachen erhöhen nicht unbedeutend das Interesse, das den hier beschriebenen Erscheinungen schon ohnedies anhaftet.

Bereits die einfache Vermischung der beiden benutzten Säuren, Salz- und Schwefelsäuren, bewirkt unerwartete Erscheinungen. Fig. 28 zeigt unter I eine Linie, die in Schwefelsäure von gewöhnlicher Konzentration (ein Mol im Liter) geschrieben wurde. Von den 50 ccm der

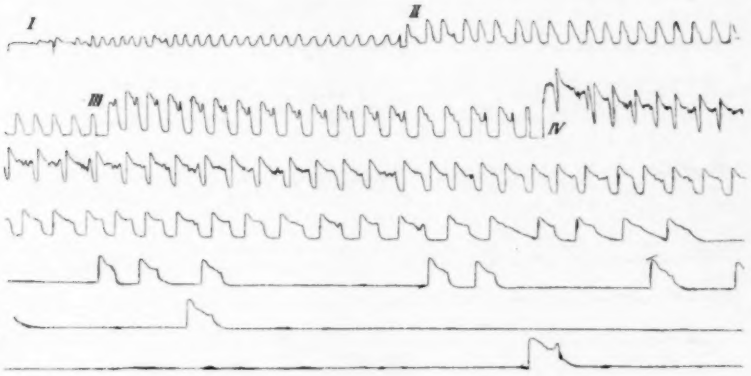


Fig. 28.

Säure wurde nun einer entfernt und durch Salzsäure ersetzt (II), die Folge ist eine Erhöhung der Amplitude, was sich wegen der grösseren Dissociation der Säure erwarten liess, und eine Verlängerung der Periode, was weniger leicht vorauszusehen war. Nun wurden 5 ccm Salzsäure auf die gleiche Weise zugesetzt (III); die Perioden werden dadurch wieder länger und die Amplituden grösser. Gleichzeitig macht sich aber eine ausgeprägte Neigung geltend, verwickeltere Formen zu schreiben. Ein weiterer Zusatz von 20 ccm Salzsäure an Stelle einer gleichen Menge des Gemisches, die entfernt wurde, steigert diese Eigentümlichkeiten in noch höherem Grade (IV).

Der Versuch wurde nun sich selbst überlassen und zeigte die bekannte langsame Zunahme der Periodendauer. Gleichzeitig stellt sich ein ausgezeichneter Fall des „Ausklingens“ ein, indem isolierte ziemlich starke Wellen in grossen Zeiträumen aus der niedrig verlaufenden

Linie auftauchen. Zwischen den letzten beiden Wellen, die beobachtet wurden, sind mehr als drei Stunden verlaufen.

In gewissem Sinne ähnlich verlief der umgekehrte Versuch, bei dem von reiner Salzsäure ausgegangen wurde, und zu dieser stufenweise mehr und mehr Schwefelsäure gefügt wurde. Fig. 29 giebt unter I die von der reinen Säure geschriebene Linie; bei II wurde die Hälfte der Säure durch Schwefelsäure ersetzt, wodurch die Periode nicht etwa länger, sondern auffallender Weise kürzer wurde. Bei III wurde wieder die Hälfte der Flüssigkeit entfernt und durch reine Schwefelsäure ersetzt: nun tritt eine bedeutende Verlängerung der Periode ein. Eine weitere Wiederholung dieses Verfahrens, wodurch nur noch $^1/_8$ der Flüssigkeit aus Salzsäure bestand, ergab die langen Perioden bei IV, welche wie im vorigen Falle langsam ausklingen.

In anderen Fällen trat indessen durch den Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure zur Salzsäure alsbald eine Verlängerung der

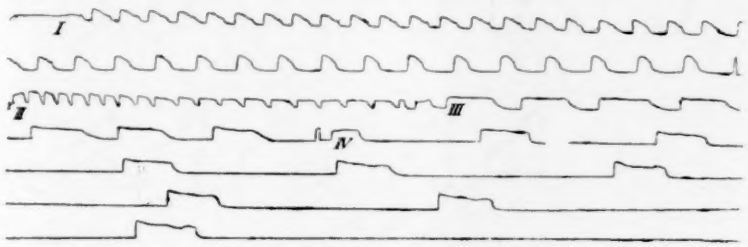


Fig. 29.

Perioden ein; gleichzeitig damit bildete sich eine Neigung zur Gestaltung sehr verwickelter Linienzüge aus. Immer aber wurde nach einer Reihe von Stunden das Entstehen sehr langsamer Schwingungen und die Erscheinung des Ausklingens beobachtet. Von der Mitteilung der entsprechenden Linien soll Abstand genommen werden, da sie noch keine eindeutigen Verhältnisse haben erkennen lassen.

14. Versuche, in denen der zur Lösung dienenden Salzsäure andere Stoffe zugesetzt wurden, ergaben zunächst nur wenige Abweichungen von den beschriebenen Erscheinungen. So hatte ein Zusatz von Kaliumchromat (1 ccm normaler Lösung zu 50 ccm Salzsäure) ganz die gewöhnliche Wellenlinie Fig. 30 erscheinen lassen. Da ein grösserer Zusatz von Chromat, bez. Chromsäure die Aktivität ganz aufhebt, so hatte ich einen erheblicheren Einfluss erwartet.

Ferner hatte das von Bredig[1]) durch Zerstäuben von Platinmetall

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 265 (1899).

im elektrischen Lichtbogen gewonnene kolloidale Platin, welches höchst bemerkenswerte katalytische Wirkungen besitzt, gleichfalls keinen erheblichen Einfluss erkennen lassen. Fig. 31 zeigt die Linie, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen (doppelt normale Salzsäure) erhalten wurde, als der Lösung einige ccm kolloidaler Platinlösung zugesetzt worden waren. Da eine saure Lösung von Chromchlorür durch kolloidales Platin katalytisch zur Entwickelung von Wasserstoff unter Bildung von Chromichlorid veranlasst wird, so durfte ein gewisser Ein-

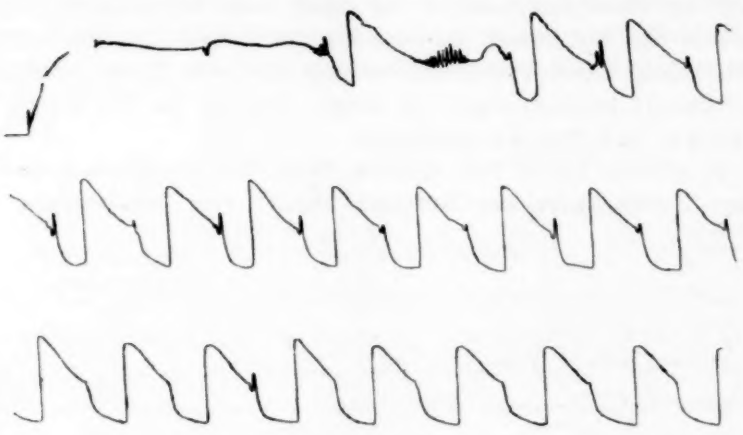


Fig. 30.

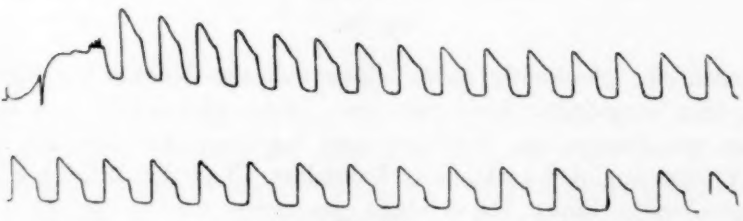


Fig. 31.

fluss erwartet werden. Der Unterschied gegen die anderen Fälle beschränkt sich indessen darauf, dass die Schwingungen sehr bald einsetzen, und dass die Wellenthäler auffallend horizontal sind, während sie sonst ein merkliches Abfallen bis zum Minimalpunkt zeigen.

Als zu diesem Versuch eine Spur Kaliumbichromat gefügt wurde, nahm die Länge der inaktiven Perioden sehr zu, und nach acht Schwingungen blieb das Stück dauernd inaktiv. Ich habe den Versuch noch nicht wiederholt, so dass ich nicht sagen kann, ob dies Verhalten konstant ist.

Dieselbe Eigentümlichkeit des ebenen Wellenthals zeigt Fig. 32, welche mit der gewöhnlichen Salzsäure erhalten wurde, während sich das Chrom dauernd in metallischer Berührung mit einem 1 cm langen Stückchen blanken Platindrahts befand; unter diesen Umständen entwickelt sich natürlich ein Teil des Wasserstoffs am Platin. Gleichzeitig ist die Periode kleiner geworden, eine Erscheinung, die sich bei späteren Versuchen mit Platin wiederholt hat, wenn auch nicht ohne Ausnahme.

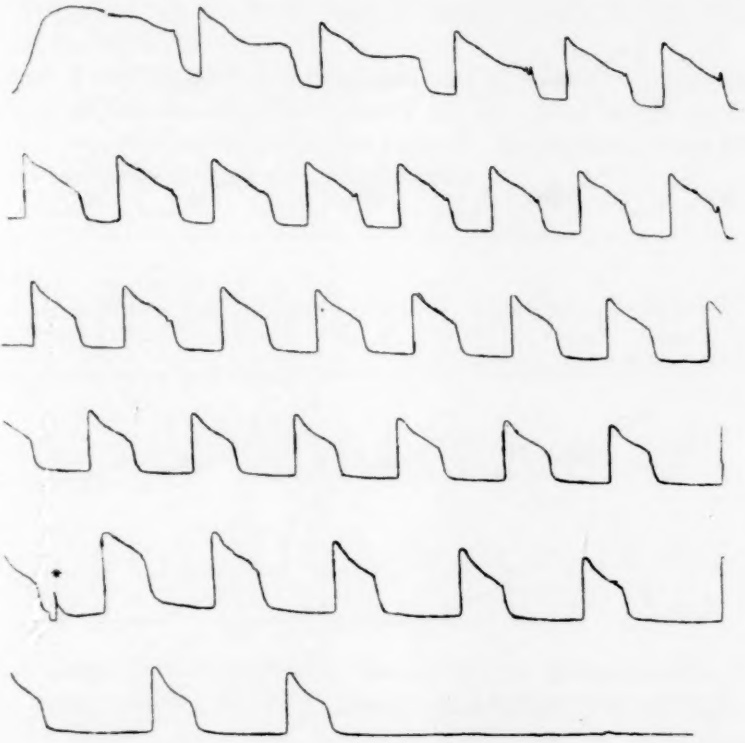


Fig. 32.

Ferner konnte vermutet werden, dass die Gegenwart von Salzen edlerer Metalle die Gasentwickelung beeinflussen würde, wie dies beim Zink wohlbekannt ist. Fig. 33 zeigt einen in solcher Richtung mit Kupfer angestellten Versuch. Unter I ist die mit gewöhnlicher Salzsäure erhaltene Linie; sie zeichnet sich durch die sekundären Schwingungen oder Guirlanden aus, die wie in früheren Fällen regelmässig im Wellenthal erscheinen. Bei II wurde ein wenig Kupferchlorid zugesetzt. Wie man sieht, wiederholen sich die Erscheinungen sehr ge-

treu; ein besonderer Einfluss des Zusatzes lässt sich nicht erkennen. Bei III wurde weiter etwa 0·5 g festes Kupferchlorid zugesetzt; es entstand alsbald durch die reduzierende Wirkung des Chromosalzes ein Niederschlag von metallischem Kupfer, und die Wellenlinie nahm einen

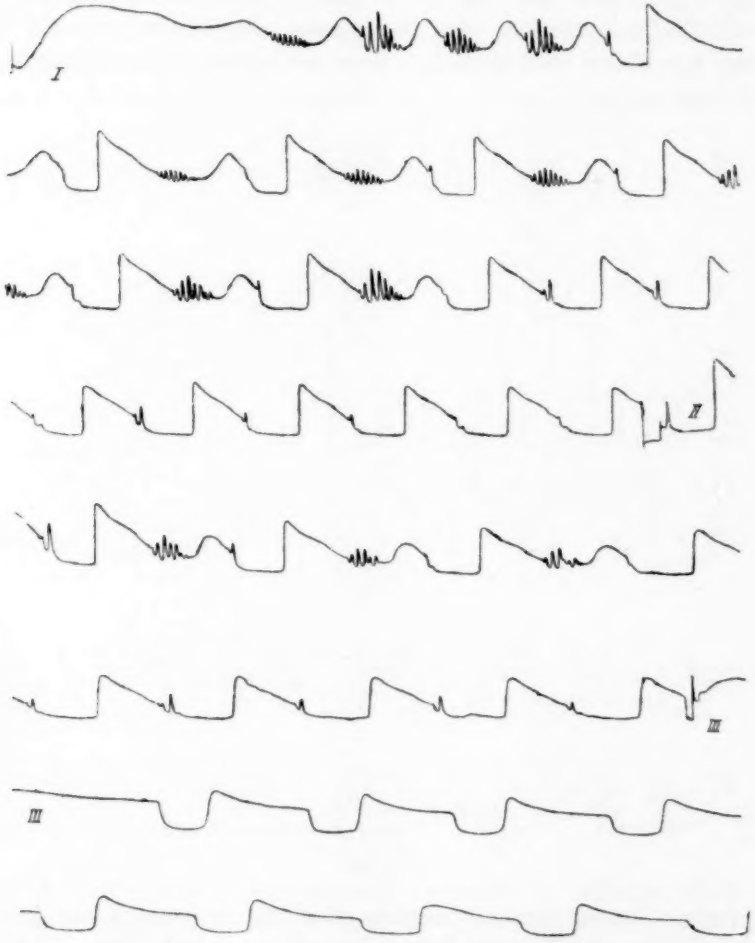


Fig. 33.

anderen Charakter an, behielt aber ihre Periode bei. Der Unterschied ist nicht sehr bedeutend, und von einem wesentlichen Einflusse eines solchen metallischen Zusatzes kann nicht die Rede sein.

Ganz ähnlich waren die Erscheinungen, als Silberlösung zum Versuch gefügt wurde.

15. Einen grossen Einfluss dagegen hat Jodkalium. Als zu 50 ccm der Salzsäure 10 ccm normaler Jodkaliumlösung gesetzt worden waren, wurde die Linie Fig. 34 erhalten. Wie man sieht, setzen einige geringe Schwingungen an, um alsbald zu verlöschen. Der Versuch wurde über drei Stunden fortgesetzt, ohne dass das Metall wieder aktiv wurde. Die Lösungsgeschwindigkeit war dabei sehr vermindert, aber doch nicht völlig Null, denn als bei * der Apparat geöffnet wurde, fiel die Linie noch um ein Geringes.

Dann wurde das Metall abgewaschen und in frische Salzsäure gebracht; es schrieb die schnellen Perioden bei II. Dann wurde zu der Säure 0·3 ccm derselben Jodkaliumlösung gesetzt; das Ergebnis (Linie III) ist eine deutliche Zunahme der Periodendauer.

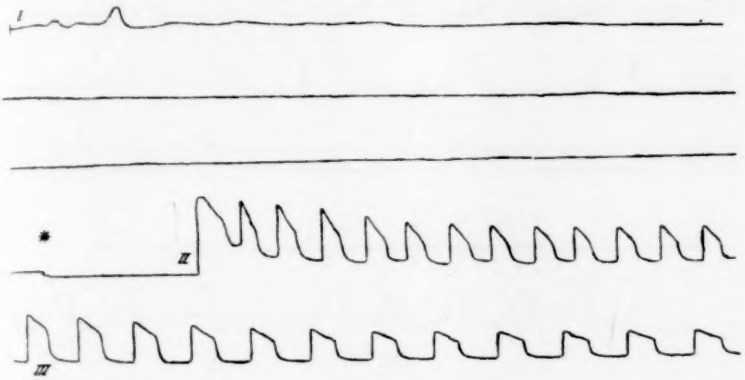


Fig. 34.

Um diesen auffälligen Einfluss des Jodkaliums genauer kennen zu lernen, wurde zunächst ein Stück Chrom, um möglichst kurze Perioden zu haben (S. 63), mit einem Stückchen Platindraht in metallischer Berührung zur Lösung gebracht, es schrieb die Linie Fig. 35. Dann wurde zu den benutzten 50 ccm Salzsäure 1 ccm normaler Jodkaliumlösung gesetzt. Es wurde die Linie II geschrieben, deren Periode fast viermal länger ist. Ein weiterer ccm der Jodlösung brachte die Linie III mit einer noch längeren Periode hervor, und ein dritter ccm die unter IV dargestellte Erscheinung: die Perioden werden immer länger, und schliesslich hören die Schwingungen ganz auf.

Als schliesslich das inaktiv sich verhaltende Metall abgespült und in frische Salzsäure gebracht wurde, schrieb es die Linie V, welche der Welle I gegenüber zwar die gewöhnliche Verlangsamung zeigt, die an länger angegriffenen Metallstücken auftritt; doch ist die Periode immer-

hin kleiner, als die des nahezu frischen Metalls mit 1 ccm Jodkalium in der Säure.

Entsprechende Versuche mit Bromkalium ergaben keine derartigen Erscheinungen. In Fig. 36 ist die Linie I wieder von einem mit Platin

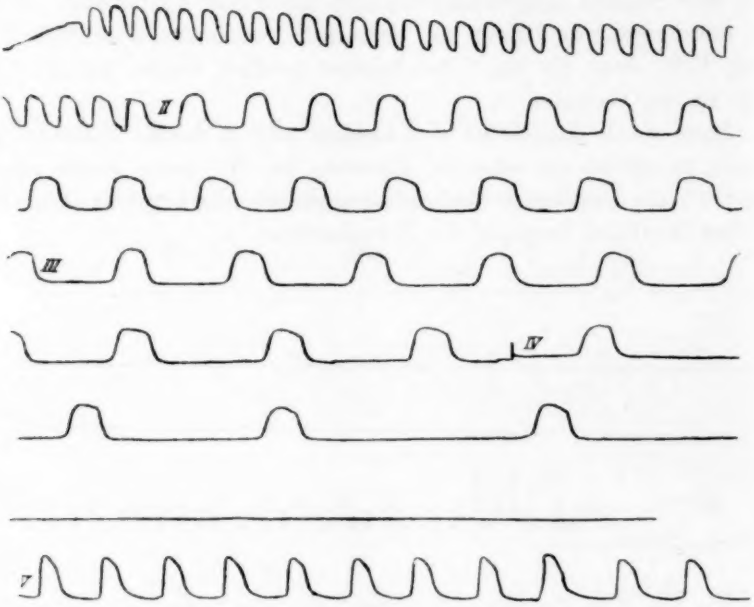


Fig. 35.

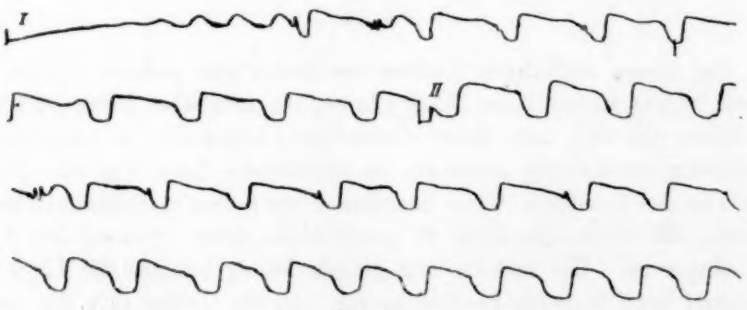


Fig. 36.

verbundenen Stück geschrieben; und die Linie II von demselben Stück nach Zusatz von 1 ccm normaler Bromkalium. Die Periode ist nicht länger, sondern etwas kürzer geworden.

16. Ausserordentlich viel kräftiger als Jodion wirkt Rhodanion. Fig. 37 stellt folgende Versuche dar.

Es wurde in der Hoffnung, dadurch einfache Schwingungsformen zu erhalten, der grösste Teil der Oberfläche eines Stückes Chrom mit Schellackfirnis zugedeckt; es schrieb dann in Salzsäure die kurzen Wellen Fig. 37. Dann wurde der Schellack durch Kochen mit Alkohol entfernt, das wieder in die Säure gebrachte Stück schrieb dieselben Perioden (II), nur viel grössere Amplituden. Daraus ist zu schliessen, dass im allgemeinen die Schwingungsdauer eines Stückes durch die des geschwindesten Teiles daran bestimmt wird (vgl. S. 45).

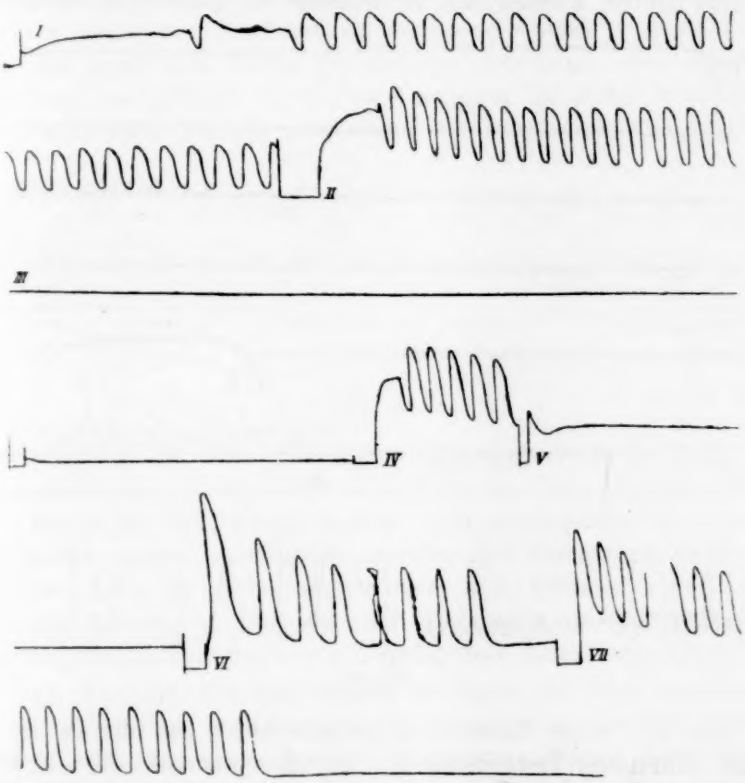


Fig. 37.

Nun wurde (III) 1 ccm normaler Lösung von Rhodankalium in die Flüssigkeit gebracht; die Schwingungen hörten sofort auf. Abwaschen und Übertragen in frische Säure (IV) bewies, dass das Stück an sich noch schwingungsfähig war.

Ein ccm 0·01-normaler Lösung von Rhodankalium liess wieder die Schwingungen sofort aufhören (V). Als das Stück wieder abgewaschen

und in frische Säure übertragen wurde, schwang es mit etwas verlängerter Periode (VI), hörte aber bald auf. Nach dem Aktivmachen durch Berührung mit Kadmium schwang es wieder, hörte aber gleichfalls nach einiger Zeit freiwillig auf.

Da angenommen werden musste, dass die Spuren von Rhodan, die in die Spalten des Metalls eingedrungen waren und mit Waschen nicht sich entfernen liessen, durch ihr allmähliches Zutagetreten dieses plötzliche Aufhören verursachten, wurde das Stück verworfen und ein anderes auf den Einfluss noch verdünnterer Rhodanlösungen untersucht.

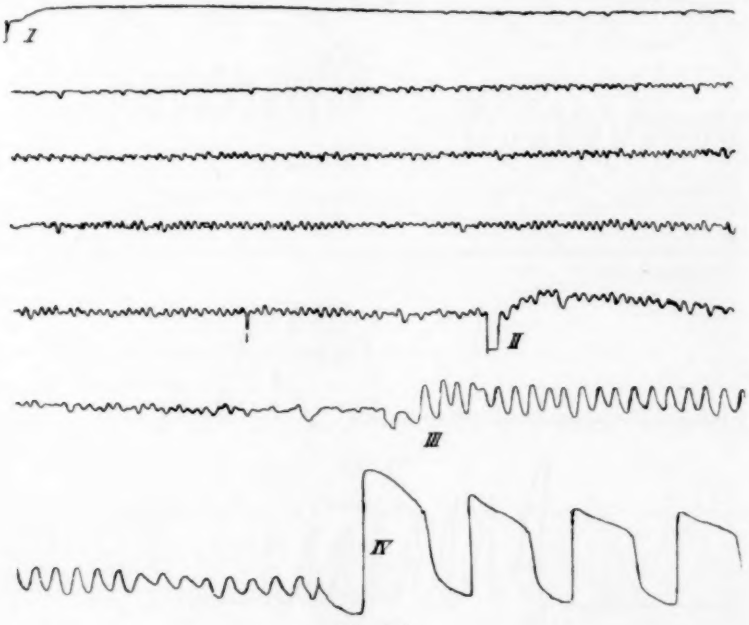


Fig. 38.

Ein mit reiner Salzsäure angesetztes Stück gab die im ganzen selten auftretende Erscheinung Fig. 38, dass während einer ziemlich starken Wasserstoffentwickelung unzählige kleine Schwankungen ohne grosse Regelmässigkeit sich geltend machen. Die Periode ist von der Ordnung einer halben bis Viertelminute; dass die Amplituden klein erscheinen, liegt an der Trägheit des Apparates, welcher so schnellen Änderungen der Entwickelungsgeschwindigkeit nicht zu folgen vermag. Nachdem dieses Verhalten fast fünf Stunden gedauert hatte, wurde bei II 1 ccm einer 0·001-normalen Rhodankaliumlösung zugefügt. Trotzdem die schliessliche Verdünnung wegen der 50 ccm Säure 0·00002-normal war,

liess sich doch alsbald eine merkliche Vergrösserung der Periode erkennen. Noch viel deutlicher wurde diese bei III, wo weitere 2 ccm derselben Lösung zugefügt wurden, die Flüssigkeit also 0·00006-normal in Beziehung auf Rhodan wurde. Die Linie sieht aus, als betrachtete man die frühere unter einer Lupe, so gleichartig ist sowohl die Amplitude wie die Periode vergrössert.

Als schliesslich dasselbe Stück Metall abgewaschen und abgerieben in frische Säure übertragen wurde, waren die kleinen Perioden verschwunden, und es wurden die grossen Schwingungen IV geschrieben.

Ähnliche Verhältnisse wurden beobachtet, als andere Stücke mit gewöhnlichen Schwingungsformen unter dem Einflusse einer gleich verdünnten Lösung von Rhodankalium untersucht wurden (Fig. 39, I und II). Es ergab sich daraus die wichtige Beziehung, dass die Vergrösserung der Periode durch den Verzögerer in erster Annäherung der vorhandenen Periode proportional ist, oder dass eine gegebene

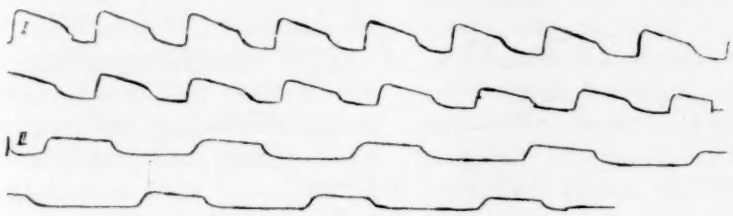


Fig. 39.

Konzentration des Katalysators die Schwingungsdauer in einem bestimmten Verhältnis vergrössert, unabhängig von deren absolutem Werte.

Wegen der Möglichkeit, dass die nicht schwingenden Chromproben (S. 52) nur wegen zu schneller Perioden ihre Bewegungen nicht aufzeichnen, habe ich solches Metall unter dem Einflusse von Rhodanlösungen untersucht. Doch ist auch hier nichts zu Tage gekommen, was auf das Vorhandensein von Schwingungen hingedeutet hätte.

17. Zwischen Jod und Rhodan in Bezug auf seine verzögernde Wirkung liegt Cyan, wenigstens, was die Gesamtkonzentration des Stoffes anlangt. Überlegt man, dass die Cyanwasserstoffsäure einen ausserordentlich kleinen Dissociationskoëffizienten hat, und somit in der stark sauren Lösung die Konzentration der Cyanionen unvergleichlich viel kleiner ist, als die der entsprechenden Lösungen mit Jod- und Rhodanionen, welche mit Wasserstoff starke Säuren bilden, so wird man allerdings auf eine andere Möglichkeit geführt. Macht man die (noch nicht bewiesene) Annahme, dass die katalytische Wirkung von den

Ionen ausgeht, so dürfte für gleiche wirkliche Ionenkonzentration das Cyan die beiden anderen Stoffe weit übertreffen.

Eine normale Lösung von Cyankalium, im Verhältnis 1:50 zu der Salzsäure gesetzt, hebt die Schwingungen vollständig auf. Eine zehntelnormale Lösung in demselben Verhältnisse verdoppelt ungefähr die Periode, wie aus Fig. 40 ersichtlich ist, wo bei II 1 ccm der genannten Lösung der Salzsäure zugefügt wurde.

Ferrocyankalium zeigt anfänglich keine Wirkung, was wegen der Bildung des sehr schwerlöslichen Salzes ganz erklärlich ist. Nach einiger Zeit hören indessen die Schwingungen ganz auf. Man darf vermuten, dass dies eine Folge der langsamen Abspaltung von Cyanwasserstoff aus der sauren Lösung ist.

Ebenso verhält sich Ferridcyankalium, nur bewirkt es das Aufhören schneller, bezw. bei grösserer Verdünnung. Bei der grösseren

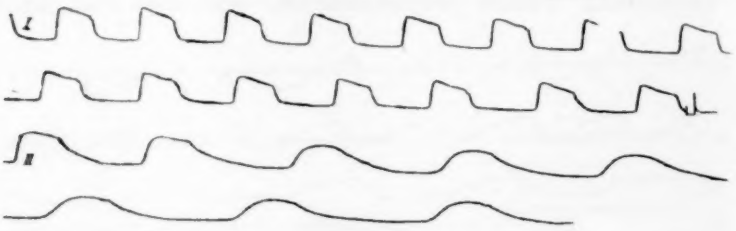


Fig. 40.

Zersetzlichkeit dieses Salzes gegenüber der Ferroverbindung kann dies Verhalten als eine Bestätigung der eben ausgesprochenen Vermutung angesehen werden.

Der stärkste Verzögerer von allen, die ich kennen gelernt habe, ist das Formaldehyd. Ein ccm der käuflichen, 10—20prozentigen Lösung auf 50 ccm Säure liess die Schwingungen alsbald aufhören; in gleicher Weise wirkten die weiteren Verdünnungen bis 0·0001 der ursprünglichen Flüssigkeit. Es genügte mit anderen Worten etwa ein Milliontel des Stoffes, um die Periodendauer praktisch unendlich zu machen.

Dies wurde mit frisch hergestellten Lösungen beobachtet. Als nach einigen Stunden dieselben Lösungen wieder untersucht wurden, erwiesen sie sich als viel weniger wirksam. Erst die auf 1/100 verdünnte Lösung liess eine ziemlich starke Verzögerung erkennen. Man darf dies wohl der schnellen Oxydation des Aldehyds in der lufthaltigen verdünnten Lösung zuschreiben. Andere Aldehyde habe ich noch nicht untersucht.

Äthyl- und Methylalkohol liessen im Verhältnis 1:50 keinen erheblichen Einfluss erkennen.

Da die erstgenannten Verzögerer den Umstand gemein haben, dass sie mit Chrom komplexe Verbindungen zu bilden vermögen, untersuchte ich einen Zusatz von Oxalsäure auf die gleiche Wirkung. Es erwies sich indessen, dass die Oxalsäure keine Änderung der Periode hervorruft, wenigstens bei den angewandten Verhältnissen von 1:50 und darunter.

18. Ausser den Stoffen, durch deren Gegenwart die Periode verlängert wird, giebt es auch positive Katalysatoren oder Beschleuniger, welche die Periode verkürzen. Unter den bisher untersuchten Stoffen sind mir allerdings noch keine entgegengetreten, welche ihre Wirkung bereits bei so geringer Konzentration geltend machen, wie die Verzögerer Rhodan und Formaldehyd, doch lassen sich auch hier schon durch mässige Zusätze sehr deutliche Änderungen hervorbringen.

Als Beschleuniger wirkt zunächst Salpetersäure oder ein niederes Oxyd des Stickstoffs. Setzt man Salpetersäure oder ein Nitrat zu der Chromchlorür enthaltenden Lösung, in welcher sich das Metall unter Schwingungen auflöst, so färbt sich die Flüssigkeit braungrün, ohne dass eine erhebliche Gasentwickelung eintritt. Die Erscheinung rührt von der Bildung eines stickoxydhaltigen komplexen Kations, analog dem längstbekannten beim Eisen, her, über welche vor kurzem eine Notiz von Chesneau[1]) erschien, der diese Verbindung untersucht und ihre Zusammensetzung auf $3CrCl_2.NO_2$ festgestellt hat.

Gleichzeitig hiermit tritt eine merkliche Beschleunigung der Perioden ein. Diese ist gut sichtbar, wenn der Zusatz 1% der Säure beträgt, und sehr auffallend bei 10%. Fig. 41 zeigt die Wirkung eines Zusatzes von 5 ccm doppeltnormaler Salpetersäure auf die Periode des in gewöhnlicher Salzsäure sich lösenden Chroms. Nachdem bei II der Zusatz erfolgt war, zeigt sich die Periode anfangs weniger verkürzt; bald aber tritt die sehr erhebliche Abnahme ein. Es ist dies wohl auf die langsame Reduktion der Salpetersäure in der Lösung zurückzuführen. Ich habe wegen der in den Lehrbüchern sich findenden Angabe, dass Chrom in Salpetersäure unlöslich sei, ein baldiges Eintreten des inaktiven Zustandes erwartet und deshalb den Versuch längere Zeit fortgesetzt. Doch hat die Auflösung mit der kleinen Periode acht Stunden angehalten und bis zum vollständigen Verbrauch des Stückes gedauert.

---

[1]) Compt. rend. **129**, 100 (1899).

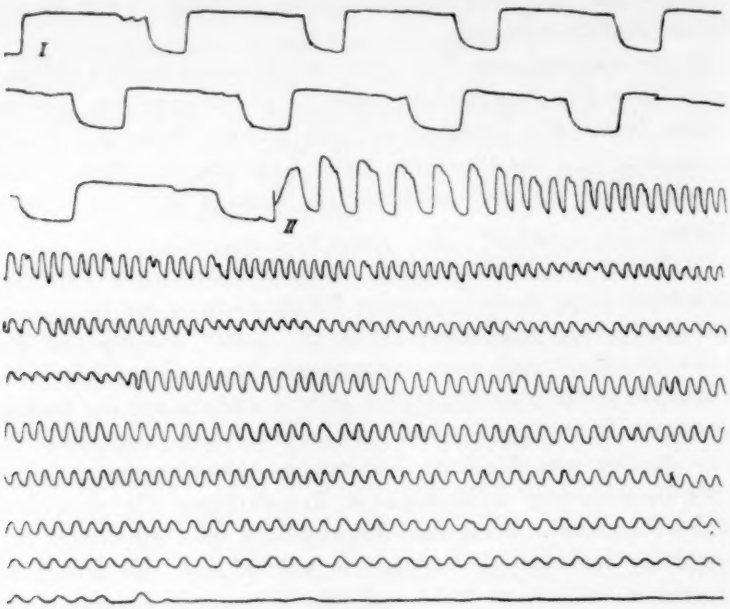


Fig. 41.

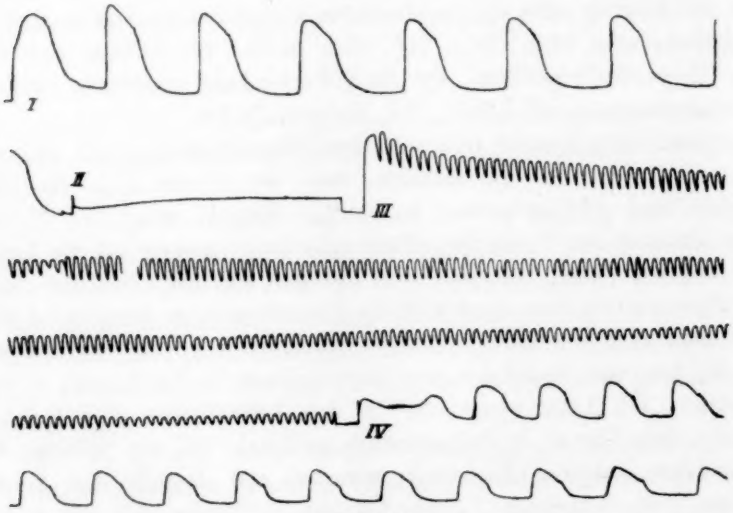


Fig. 42.

Einen anderen Versuch mit Salpetersäure zeigt Fig. 42. Ein schon zu anderen Zwecken benutztes Stück Chrom schrieb in Salzsäure nach dem Übertragen in reine Säure die Schwingungen I. Auf Zusatz von

5 ccm doppeltnormaler Salpetersäure wurde das Metall inaktiv (II), konnte aber durch Berühren mit Kadmium alsbald (III) wieder aktiv gemacht werden und schrieb nun drei Stunden lang die kleinen Perioden. Als es dann wieder abgewaschen und in frische Salzsäure gebracht wurde, traten wieder längere Perioden auf, die indessen doch erheblich kürzer waren, als die früheren ohne Salpetersäure.

Eine Lösung von Kaliumnitrit gab ganz ähnliche Erscheinungen, was dafür spricht, dass das Wirksame bei diesen Versuchen die oben erwähnte Stickoxydverbindung ist. Ich habe noch nicht unternommen, diese Frage eindeutig zu entscheiden.

19. Ein guter Beschleuniger ist Chlorsäure. Fig. 43 zeigt die Wirkung von 2 ccm normaler Natriumchloratlösung auf 50 ccm doppelt-

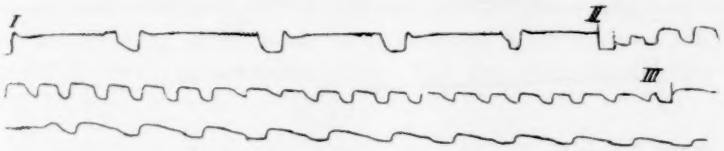


Fig. 43.

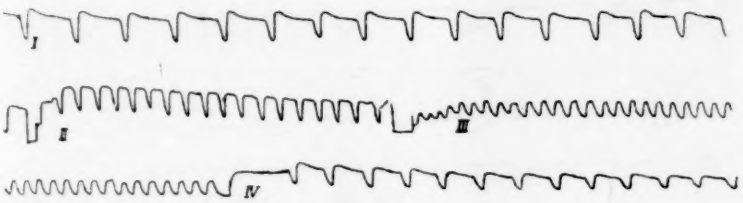


Fig. 44.

normaler Salzsäure. Bei III ist das Stück wieder in reine Säure übertragen worden; auch in diesem Falle ist die Periode nach Einwirkung des Beschleunigers kleiner geworden.

Fig. 44 zeigt einen ähnlichen Versuch, bei welchem die Zunahme der Wirkung des Beschleunigers mit zunehmender Konzentration in die Erscheinung tritt. I ist die Linie mit reiner Salzsäure, bei II ist ein ccm, bei III sind noch zwei ccm normaler Natriumchloratlösung zugefügt worden. Bei IV wurde das Stück wieder in reine Säure übertragen.

Endlich hat sich auch Bromsäure als starker Beschleuniger erwiesen. In Fig. 45 ist unter I die Linie mit reiner Säure angegeben; bei II ist 1 ccm sechstelnormales Kaliumbromat zugegeben worden; bei III sind zwei, und bei IV noch 5 ccm derselben Lösung zugefügt

worden, so dass die schliessliche Flüssigkeit etwas weniger als 1 % (in Äquivalenten) der Salzsäure an Bromsäure enthielt. Wie man sieht, ist die Beschleunigung beträchtlich.

Bei V wurde das Stück in reine Säure übertragen und schrieb wie immer in ähnlichen Fällen kürzere Perioden als am Anfange des Versuches. Die Lösung, welcher das Bromat zugefügt worden war, roch stark nach Brom, so dass unentschieden bleibt, ob das Bromat oder das freie Brom als Beschleuniger gewirkt hat.

Beim Vergleich der Stoffe, die als Beschleuniger wirken, mit den Verzögerern fällt auf, dass die ersten Oxydationsmittel, die letzteren Reduktionsmittel sind. Ob es sich hier um eine allgemeine Beziehung handelt, müssen spätere Versuche lehren. Beachtenswert ist, dass nach

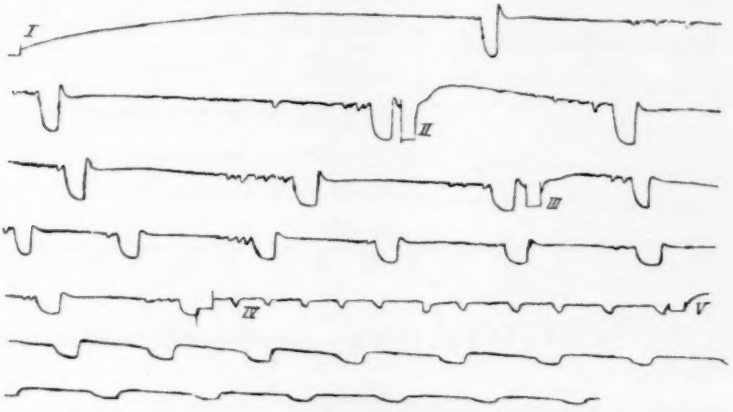


Fig. 45.

vorläufigen Versuchen Wasserstoffhyperoxyd sich als Verzögerer verhält, also in solchem Zusammenhange als ein Reduktionsmittel anzusprechen wäre.

20. Für die Beurteilung des Charakters dieser katalytischen Wirkungen ist es wesentlich, zu wissen, ob sich dieselben superponieren. Es wurden deshalb die Versuche Fig. 46 angestellt.

Nachdem das Chrom unter reiner Salzsäure regelmässige Wellen ausgebildet hatte, wurde bei I 1 ccm 0·002-normales Rhodankalium zugefügt; die verzögernde Wirkung ist sehr deutlich. Dann wurden bei II 2 ccm normales Natriumchlorat in die Lösung gebracht; es tritt alsbald eine Beschleunigung ein, welche die Verzögerung durch das Rhodan übertrifft. Dann wurde wieder 1 ccm derselben Rhodanlösung zugefügt: die entsprechende Verzögerung tritt wieder ein (III), doch hörte das Chrom bald auf zu schwingen.

Nachdem das Metall wieder in reine Säure gebracht worden war (IV), wurde der Versuch in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt, indem zuerst der Beschleuniger in Gestalt von 2 ccm Natriumchlorat beigegeben wurde (V). Die Beschleunigung wurde durch 1 ccm der sehr verdünnten Rhodanlösung nicht erheblich (VI), sehr deutlich dagegen durch ein zweites ccm davon (VII) aufgehoben und übertroffen.

Hieraus ergiebt sich also, dass sich in der That die Beschleunigungen und Verzögerungen im wesentlichen superponieren. Ob dies rein additiv geschieht, geht aus diesen Versuchen noch nicht hervor, da sie noch nicht zu quantitativen Messungen ausgebildet sind; doch scheinen erhebliche Abweichungen von dieser einfachsten Annahme nicht aufzutreten.

21. Schliesslich verdienen die elektrischen Erscheinungen, die diesen Verschiedenheiten der Reaktionsgeschwindigkeit parallel gehen, einige Erwähnung, wenn auch ihre genauere Untersuchung auf eine spätere Zeit verschoben werden muss. Aus den oben angeführten Mit-

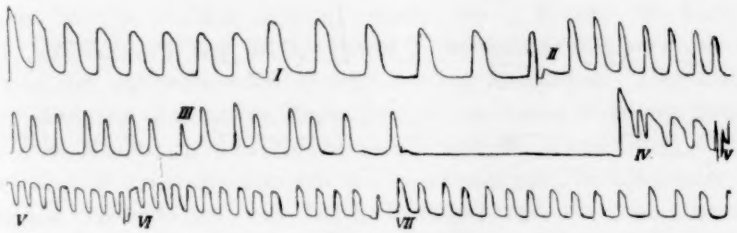


Fig. 46.

teilungen Hittorfs geht hervor, dass zwischen dem Metall, das Chromsalz und dem, das Chromsäure giebt, ein Spannungsunterschied von etwa 1 Volt besteht. Die schnelle und langsame Lösung des Metalls in Säuren ist gleichfalls von Spannungsunterschieden begleitet, doch sind diese viel geringer und betragen nach einigen Messungen, die ich angestellt habe, ziemlich genau 0·1 Volt. In ganz regelmässiger Weise ist das Metall bei der schnellen Lösung in Säuren um 0·1 Volt anodischer, als bei der langsamen; die Unterschiede gegen die Normalelektrode von Quecksilber unter Chlorkalium betragen 0·7 und 0·8 Volt.

Verbindet man mit dem sich lösenden Metall und einer in derselben Flüssigkeit befindlichen platinierten Platinplatte ein Elektrometer oder Galvanometer, so macht es ganz ähnliche Schwankungen, wie der Schreibhebel des Druckmessers. Mittels eines Apparates, der später eingehender beschrieben werden soll, habe ich die Einstellungen eines Galvanometers mit 360 Ohm Widerstand und starker Dämpfung sich

in derselben Weise aufschreiben lassen, wie dies mit den Druckmessungen geschah, und die Fig. 47 zeigt das Ergebnis[1]). Ich habe noch nicht unternommen, beide Apparate auf demselben Papierstreifen ihre Wellen schreiben zu lassen. Da aber die Unterschiede in der Entwickelungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in beiden Zuständen des Chroms ohne jede Unsicherheit sich unmittelbar erkennen lassen, so besteht bei mir schon jetzt kein Zweifel an der Übereinstimmung beider Perioden.

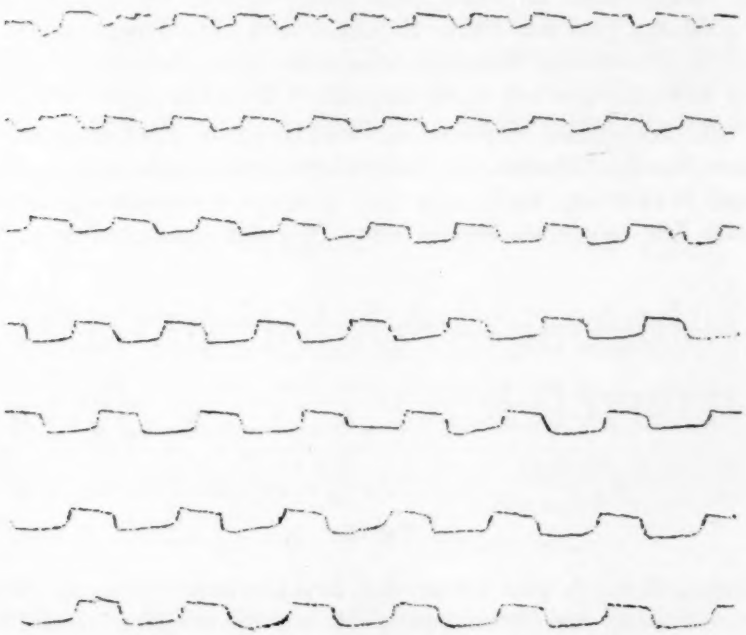


Fig. 47.

Von der Äusserung meiner Ansichten über die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinungen möchte ich so lange Abstand nehmen, bis es gelungen ist, durch die willkürliche Herstellung von „schwingendem" Chrom ihnen eine experimentelle Unterlage zu geben.

[1]) Bei der Ausführung dieser Versuche hat Herr E. Brauer den grössten Teil der Arbeit geleistet, wofür ich ihm auch hier meinen Dank ausspreche.

7. August 1899.

Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässeriger Lösungen.

Von

Jan von Zawidzki.

(Mit einer Figur im Text.)

Obwohl die Frage nach der Verteilung eines Stoffes zwischen dem Lösungsmittel und dessen Oberflächenschicht vom theoretischen Standpunkte bereits vielfach erörtert wurde (so z. B. von W. Gibbs[1]), J. J. Thomson[2]) und W. Ostwald[3]), so fehlen darüber noch vollständig die entsprechenden experimentellen Messungen. Die einzigen mir bekannten qualitativen Beobachtungen in dieser Richtung stammen von J. J. Thomson und Monckman[4]) und W. Ramsden[5]). Leider beziehen sich die Beobachtungen von Thomson auf Oberflächenschichten zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern, und die von Ramsden studierte Erscheinung der Koagulierung von Eiweissstoffen beim Schütteln ihrer Lösungen stellt einen ziemlich komplizierten Vorgang dar, der jedenfalls nicht umkehrbar zu sein scheint.

Da nun über die Zusammensetzung von Oberflächenschichten, welche sich zwischen Flüssigkeiten und Gasen ausbilden, keine Beobachtungen vorlagen, so hatte ich, auf Anregung des Herrn Professors W. Ostwald, einige dahinzielende Versuche angestellt. Es sind dies nur vorläufige Beobachtungen, deren Veröffentlichung einzig und allein den Zweck verfolgt, die Aufmerksamkeit der Forscher auf die genannte Frage zu lenken.

Die Messungen wurden mit wässerigen Säurelösungen vom bekannten Titer ausgeführt, denen man so viel Saponin hinzusetzte, dass sie beim Schütteln einen dauerhaften Schaum bildeten. Der benutzte Apparat war sehr einfach, er bestand nämlich aus einem grösseren Probierglas *a*,

---

[1]) Thermodynamische Studien, Seite 258 ff. Leipzig 1892.

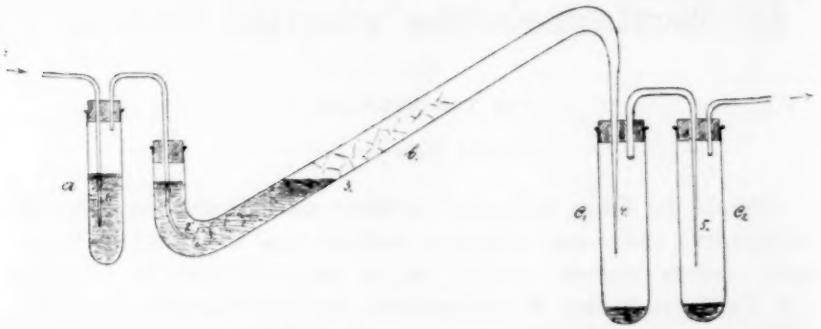
[2]) Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie, S. 226, 277. Leipzig 1890.

[3]) Diese Zeitschr. **15**, 703 Referat (1894); **32**, 173. 175 Referat (1900).

[4]) Chemisches Centralblatt, 1889, I, 662.

[5]) Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiolog. Abtlg. 1894, 517.

das mit der betreffenden Säurelösung (ohne Saponinzusatz) teilweise beschickt wurde, aus dem weiten Rohr *b*, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden Säure-Saponinlösung diente, und schliesslich aus zwei weiten und langen Probiergläsern C_1, C_2, in denen sich der Schaum kondensierte. Mittels einer Wasserpumpe[1]) wurde durch den Apparat Luft sehr langsam durchgesogen, so dass bei *2* einzelne grosse Blasen



aufstiegen, welche beim Verlassen der Lösung in *3* Flüssigkeitslamellen (die Farben dünner Blätter zeigten) emporhoben. Beim Durchgang durch die engen Röhrchen *4*, *5*, hatten sich diese Häutchen teilweise verflüssigt, und die Flüssigkeit sammelte sich auf dem Boden der Probiergläser C_1, C_2 an. Man entnahm aus jedem Probierglas je 1 ccm der Flüssigkeit zur Analyse, ersetzte darauf die Probiergläser C_1, C_2 durch neue, trockene und führte den Versuch weiter fort.

Auf diese Weise wurden mehrere Versuchsreihen mit wässerigen Lösungen von Essigsäure und Salzsäure bei Zimmertemperatur ausgeführt, von denen ich in der folgenden Tabelle zwei Reihen anführe.

Essigsäure		Salzsäure	
Lösung	Schaum	Lösung	Schaum
33·50	33·62	20·04	20·19
33·50	33·61	20·02	20·18
	33·60	20·04	20·21
	33·60		20·18
Mittel 33·50	33·61	20·03	20·19

Die mitgeteilten Zahlen geben ccm einer 0·0394-norm. Barytlösung an, welche von 1 ccm der Lösung, resp. des kondensierten Schaumes verbraucht wurden. Wie man sieht, sind die beobachteten Konzentra-

[1]) W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, Seite 226, Fig. 137.

tionsunterschiede viel zu klein, damit man aus ihnen sichere Schlüsse über die Zusammensetzung der Oberflächenschichten ziehen könnte. Jedenfalls sind sie aber bedeutend grösser als die eventuellen Analysenfehler, und auch ihr Sinn entspricht vollkommen den Forderungen der Theorie, da ebenso Salzsäure wie Essigsäure die Oberflächenspannung des Wassers vermindern und dementsprechend in die Oberflächenschichten wandern müssen. Würden die beobachteten Konzentrationsunterschiede allein durch eine teilweise Verdampfung des Schaumes bedingt, so müssten sie bei Salzsäurelösungen entgegengesetzes Vorzeichen zeigen als bei Essigsäurelösungen. Wässerige Lösungen der Salzsäure zeigen nämlich ein Minimum, dagegen diejenigen der Essigsäure ein Maximum ihrer Totaldampfdruckkurven, und dementsprechend sollte man erwarten, dass infolge der Verdampfung der Schaum im ersten Falle reicher an Salzsäure und im zweiten ärmer an Essigsäure wird, was nicht der Fall zu sein scheint. Trotzdem ist ein bedeutender Einfluss der Verdampfung auf die Ausbildung der beobachteten Konzentrationsunterschiede nicht zu leugnen, denn je nachdem man die Luft durch den Apparat in rascherem oder langsamerem Tempo hindurchtreten liess, wurden die Konzentrationsunterschiede kleiner oder grösser gefunden, obwohl sie bei denselben Versuchsbedingungen genügend konstant blieben.

Nun ist es mir gelungen, in einem anderen Falle die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Lösung und ihrer Oberflächenschicht in unzweideutiger Weise nachzuweisen. Leitet man nämlich durch eine wässerige Saponinlösung Luft hindurch und entfernt den gebildeten Schaum, so hört die Lösung nach einer gewissen Zeit auf, Schaum zu bilden, dagegen kommt diese Fähigkeit dem kondensierten Schaum in verstärktem Masse zu. Hieraus wäre zu schliessen, dass der Lösung durch den Schaum alles Saponin entzogen wurde. Leider wurde damals diese Erscheinung analytisch nicht verfolgt, und erst nachträglich hatte ich mich überzeugt, dass dies auf refraktometrischem Wege sehr bequem auszuführen wäre.

Ferner möchte ich noch erwähnen, dass wenn man zu einer wässerigen Saponinlösung allmählich Alkohol hinzufügt, es einen bestimmten Punkt giebt, bei welchem die Schaumbildung beim Schütteln verschwindet. Dieser Punkt scheint ziemlich scharf zu sein, denn hat man denselben einmal erreicht, so genügt ein Überschuss von wenigen Tropfen Wasser oder Alkohol, um die Schaumbildung hervorzurufen oder zu unterdrücken. Diese Erscheinung würde derart zu deuten sein, dass Alkohol die Oberflächenspannung des Wassers in stärkerem Masse vermindert als das Saponin. Hat also die Lösung einen bestimmten Ge-

halt an Alkohol erreicht, so ist ihre Oberflächenspannung kleiner als diejenige des Saponins, und somit wandert dieses letztere aus der Oberfläche in das Innere der Lösung hinein, oder mit anderen Worten, der Alkohol verdrängt das Saponin aus den Oberflächenschichten. Dieselben Verdrängungserscheinungen, richtiger gesagt Gleichgewichtserscheinungen, beobachtet man bei Lösungen der Isobuttersäure. Da diese Säure die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark vermindert, so geben ihre Lösungen auch bei reichlichem Saponinzusatz keinen dauerhaften Schaum. Wird aber die Säure mit einer Base neutralisiert, so bekommt man einen sehr beständigen Schaum.

Indem ich auf eine weitere Erforschung dieser Erscheinungen keinen Anspruch erheben will, benutze ich noch die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor W. Ostwald, den wärmsten Dank für die Anregung und freundliche Unterstützung auszusprechen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Autoxydation. II.[1]).

Von

F. Haber und **F. Bran.**

1. **Einleitendes.** In jüngster Zeit hat W. Ostwald[2]) die Verhältnisse „gekoppelter" Reaktionen ans Licht gestellt. Er bemerkt dabei, dass das Wasser eine wichtige Rolle bei den Autoxydationen spielt, ohne sie näher zu erläutern. Die Ostwaldschen Darlegungen geben die energetische Grundlage für die Superoxydtheorie ab. Aber ihre Fassung ist eine so allgemeine, dass sie nicht minder gut mit den Ausführungen der ersten Mitteilung vereinigt werden können, welche für die Autoxydation in Gegenwart von Wasser eine von der Superoxydtheorie abweichende Deutung giebt.

Es kommt darauf an, dass der Energiehub eines Systems den Energiefall eines anderen nur bedingen kann, wenn beide durch eine untrennbare stöchiometrische Gleichung verknüpft sind.

Die Superoxydtheorie erfüllt diese Bedingung, indem sie die Reaktionsfolge:

$$M + O_2 = MO_2,\ MO_2 + H_2O = MO + H_2O_2$$

behauptet. Denn der Energiehub, welchen die Wasserstoffsuperoxydbildung darstellt, ist danach untrennbar an den Energiefall geknüpft, welchen der Übergang von MO_2 in MO verwirklicht. Aber von der Gleichung: $M + O_2 + H_2O = MO + H_2O_2$,

welche in der ersten Mitteilung eingehend erläutert ist, gilt das gleiche, und die Benutzung des atomistischen Schemas:

$$O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O$$
$$\downarrow$$
$$M + O = MO$$

macht dies besonders anschaulich. Denn man sieht sofort, dass der Konzentrationszuwachs des Wasserstoffsuperoxyds, der seinem Wesen nach ein Energiehub ist, an die Konzentrationsabnahme des atomistischen Sauerstoffs geknüpft ist, welche durch die Oxydbildung bewirkt wird. Diese Konzentrationsabnahme aber ist ihrerseits ein Energiefall.

[1]) Die I. Mitteilung findet sich: Diese Zeitschr. **34**, 513 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 248 (1900).

Aus den Ostwaldschen Darlegungen kann also unseres Erachtens kein Grund abgenommen werden, die hälftige Teilung bei „nassen" Autoxydationen durch ein anderes Superoxyd als das Wasserstoffsuperoxyd vermittelt zu denken.

Es haben ferner Manchot und Herzog[1]) inzwischen einen sehr schönen Autoxydationsfall beim Kobaltkaliumcyanür aufgefunden, das rasch autoxydiert, äquivalente Mengen von Kobaltisalz und Wasserstoffsuperoxyd, bei langsamem Verlauf lediglich ersteres bildet. Man sieht hier vortrefflich, wie die Gleichungen:

$$M + 2H_2O + O_2 = M(OH)_2 + H_2O_2$$
$$M + H_2O_2 = M(OH)_2,$$

als Vorgänge mit ungleicher Geschwindigkeit je nach der Arbeitsweise auseinander gehalten oder vereinigt werden können[2]).

2. Das Beweisthema. Die in der ersten Mitteilung dargelegten Gedanken erlauben und erfordern eine mannigfache experimentelle Prüfung. Wir bringen zunächst chemisches Belegmaterial für eine Konsequenz bei, die rücksichtlich der hälftigen Sauerstoffteilung bei Autoxydationen aus den Darlegungen der ersten Mitteilung zu ziehen ist. In jener Abhandlung wurde anerkannt, dass die Auffassungen der Superoxydtheorie bei nassen Autoxydationen gelegentlich zutreffen können, als Regel aber wurden Vorgänge behauptet, bei denen Wasserstoffsuperoxyd die Vermittlerrolle spielt. Es war nach diesem Gedankengang zu erwarten, dass bei autoxydablen Körperpaaren der Regel nach die eine Substanz relativ sehr empfindlich, die andere relativ sehr unempfindlich gegen Wasserstoffsuperoxyd sein würde. Alle bisher von uns studierten Fälle haben zu einer Bestätigung dieses Schlusses geführt. Wir führen die bezüglichen Resultate in den folgenden Paragraphen an.

3. Natriumsulfit und Natriumarsenit. Ostwald[3]) macht darauf aufmerksam, dass arsenige Säure trotz ihrer hohen Oxydationswärme

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1742 (1900).

[2]) Die Erklärung, welche die Autoren geben, ist nur scheinbar von unserer Auffassung verschieden. Der ernstlich abweichenden Deutung, welche sie negativen Versuchsergebnissen beim Chromoacetat und Eisenoxydul unterlegen, möchten wir die Auffassung vorziehen, dass in diesen Fällen der Vorgang der gleiche wie beim Kobaltokaliumcyanür ist, das Verhältnis der Geschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxydbildung und Wasserstoffsuperoxydverbrauch aber zu ungünstig liegt, um wie beim Kobaltokaliumcyanür beide Prozesse experimentell zu sondern.

[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**[1], 163.

luftbeständig ist. Bancroft[1]) findet Natriumarsenit um mehrere Hundertstel Volt oxydabler als Natriumsulfit. Jorissen[2]) zeigt, dass die seit langem bekannte Eigenschaft des Sulfits, das Arsenit sauerstoffempfindlich zu machen, auf eine hälftige Teilung des Sauerstoffs zwischen beide Salze zurückgeht. Wir haben festgestellt, dass Sulfit gegen verdünntes Wasserstoffsuperoxyd höchst empfindlich, Arsenit sehr unempfindlich ist.

5 g aus Salzsäure krystallisierte arsenige Säure wurden mit 65 g Natriumbikarbonat zu 1 l in Wasser gelöst und mit Kohlensäure gesättigt, so dass die Lösung Phenolphtaleïn nicht rötete. 20 ccm dieser Lösung wurden mit 50 ccm 0·04414fach normalen H_2O_2 bei Zimmertemperatur gemischt. Abgenommene Proben der Flüssigkeit geben sofort nach der Mischung eine stark rotstichige Silbernitratfällung entsprechend der Gegenwart von Arsenit und Arseniat; nach 10 Minuten werden rotbraune Niederschläge von der Farbe des reinen Silberarseniats erhalten. Derselbe Versuch wurde wiederholt mit der Abweichung, dass jene 50 ccm H_2O_2 zuvor mit 1000 ccm Wasser verdünnt wurden. Nach dem Mischen während der ersten $3^1/_2$ Stunden abgenommene Proben gaben die rein gelbe Silberfällung des Arsenits, nach 18 Stunden abgenommene Proben gaben die rotstichige Silberfällung einer Arsenit-Arseniatmischung, nach drei Tagen wurde die rote Arseniatreaktion erhalten. Wasserstoffsuperoxyd war mit Vanadinsäure und Titansäure bis zum Versuchsschluss nachweisbar. Die Einwirkung von 0·0021fach normalem H_2O_2 auf 0·0018fach (jodometrisch) normales Arsenit ist mithin bei Sommertemperatur äusserst langsam. 50fach stärkere Lösungen reagieren hingegen ziemlich rasch.

2 ccm 0·052fach norm. H_2O_2 wurden mit 250 ccm ausgekochten und im Kohlensäurestrom erkalteten Wassers verdünnt und sodann mit 20 ccm einer Sulfitlösung versetzt, die 8·4 ccm sehr nahe 0·01fach normalen Jods entsprachen. Darauf wurde sofort Stärke zugegeben und mit Jodlösung bis zur Bläuung so schnell als möglich titriert. 0·7 ccm Jod waren erforderlich. In dieser Lösung, die 0·00038fach normal in Bezug auf H_2O_2 und 0·00031fach normal in Bezug auf Sulfit war, erfolgte mithin prompter Umsatz, während in der rund siebenfach konzentrierteren Arsenitlösung tagelange Reaktionsdauer beobachtet wurde. Ein Versagen der Sulfitoxydation konnte auch dann nicht beobachtet werden, wenn die Verdünnung auf das Vierfache gesteigert oder statt des im Kohlensäurestrom erkalteten Wassers unausgekochtes gewählt wurde, das mit so viel Bikarbonat versetzt war, als dem Bikarbonatgehalt des Vergleichungsquantums der Arsenitlösung entsprach. Die Anwendung der Jodtitration zur quantitativen Ermittelung der Umsatzgeschwindigkeit von Arsenit und Wasserstoffsuperoxyd geht um der komplizierten Reaktionsverhältnisse willen, die zwischen H_2O_2, J, KJ bestehen, nicht wohl an. Qualitativ lässt sich indessen die langsame Verwandlung des Arsenits bei starker Verdünnung

[1]) Diese Zeitschrift **10**, 394 (1892) und **14**, 193 (1894). Man vergl. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, (2. Aufl.), Seite 210. Leipzig 1900. Die Unsicherheit bezüglich der Hydroxylkonzentration trübt die Potentialmessungen bei Neutralsalzen vom Charakter des Sulfits und Arsenits.

[2]) Diese Zeitschr. **22**, 34 (1897).

auch durch die jodometrischen Titer gut zeigen. Wir mischten 20 ccm 0·09721 fach jodometrisch normaler Arsenitlösung mit 20 ccm Wasser und 25 ccm 0·04414 fach normalem H_2O_2 und titrierten sofort. Vollständiger Umsatz hätte von dem im Überschuss vorhandenen Arsenit so viel zurücklassen müssen, dass 8·13 ccm einer Jodlösung verbraucht wurden, von der 18·8 ccm dem angewandten 20 ccm Arsenit entsprachen. Es wurden verbraucht 10·2; 10·8; 11·0 ccm. Wurde die Verdünnung mit 1000 ccm Wasser statt mit 20 ccm bewirkt, so waren 18·8, bezw. 18·9 ccm Jod erforderlich.

Die Auffassung, dass bei der hälftigen Sauerstoffteilung Sulfit als Wasserstoffsuperoxydverbraucher auftritt, gewinnt durch diese Versuche eine experimentelle Grundlage. Die abweichende Betrachtungsweise, zu welcher die Superoxydtheorie gelangen würde, geht dahin, dass ein Natriumsulfitsuperoxyd gebildet wird, welches mit Natriumsulfit Natriumsulfat bildet, bei gleichzeitiger Gegenwart von Arsenit aber Arseniat liefert, indem es zugleich in Sulfat übergeht. Für die Annahme, dass ein Natriumsulfitsuperoxyd existiert, und dass es diese Eigenschaften besitzt, ist eine Stütze unseres Wissens bisher nicht bekannt.

4. Natriumsulfit und Nickelhydroxydul. Jorissen (loc. cit.), zitiert einen Versuch von Wicke[1]), der angiebt, dass alkalihaltiges Nickelhydroxydul, in einer Schale neben schweflige Säure gestellt, sich schwärzt, indem Sulfat und Nickelsesquioxyd entsteht. An einer anderen Stelle giebt Wicke[1]) an, dass Sulfit mit alkalischer Nickelhydroxydulaufschwemmung in einer grossen Flasche voll Luft geschüttelt die gleiche Umsetzung erkennen lässt. Wir haben dies weiter verfolgt. Zunächst ist zu beachten, dass bei Wickes Versuch in der Schale das Nickelsesquioxyd später wieder grün wird. Wie wir uns überzeugten, liegt dies daran, dass Nickelsesquioxyd an Natriumsulfit seinen Sauerstoff abgiebt, indem es Nickelhydroxydul zurückbildet[2]). Wir haben also zwei Prozesse, die sich übereinander lagern:

$$2\,Ni(OH)_2 + O_2 + H_2O + Na_2SO_3 = 2\,Ni(OH)_3 + Na_2SO_4, \quad \text{(a)}$$

$$2\,Ni(OH)_3 + Na_2SO_3 = 2\,Ni(OH)_2 + Na_2SO_4 + H_2O. \quad \text{(b)}$$

Besonders gefällig als Demonstration des ersten Umsatzes ist folgender Versuch, bei welchem gleichwie später eine Lösung von krystallisiertem Nickelsulfat, enthaltend 40 g in einem Liter, und Sodalösung 1 : 10 verwendet wurden. Wir versetzten 40 ccm der Nickellösung mit 50 ccm Sodalösung, gaben bei Zimmertemperatur zwei Liter Wasser hinzu und bliesen in die von grünlichem Niederschlag erfüllte Flüssigkeit Luft. Dabei findet keine Veränderung statt. Wurden nun bei fortgehendem

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865, 89 und 305.

[2]) Vergl. W. Schultze, Zeitschr. f. Chem. 1865, 91.

Luftstrom 5 ccm nahezu 0·1 fach normaler Sulfitlösung hinzugefügt, so färbte sich die ganze Flüssigkeit unter Nickelsesquioxydbildung binnen weniger als einer Minute tintenartig schwarz. Die Demonstration der zweiten Reaktion lässt sich recht überzeugend in folgender Weise ausführen:

20 ccm obiger Nickellösung werden mit 160 ccm Wasser, 40 ccm Soda (1 : 10) und 20 ccm einer rund 0·04 fach normalen Sulfitlösung kurze Zeit im Luftstrom behandelt und danach in die dunkle Masse 5 ccm einer zwanzigmal stärkeren Sulfitlösung eingegossen. Die Lösung wird sofort durch Rückbildung von Nickelhydroxydul hell.

Es liess sich danach nun nicht erwarten, dass hälftige Sauerstoffteilung scharf nachgewiesen werden könnte, weil die zweite Reaktion immer bewirken wird, dass die verschwundene Sulfitmenge die verbliebene Nickelsesquioxydmenge, in Äquivalenten gerechnet, übertrifft. Wir sind indessen so weit gelangt, 0·81 Äquivalente Nickelsesquioxyd auf 1·19 Äquivalente verschwundenes Sulfit festzuhalten.

Wir verfuhren so, dass wir bei gewöhnlicher (Sommer-)Temperatur Nickellösung (40 g krystallisiertes Sulfat in 1 Liter) mit Wasser, Sodalösung (1 : 10) und 0·04 fach normaler Sulfitlösung 1—2 Minuten im Luftstrom behandelten und danach Jodkalium und Essigsäure hinzufügten. Nach Beigabe von Stärke konnte mit nahezu 0·01 fach normalem Thiosulfat das abgeschiedene Jod gemessen werden. Ein völlig glatter Reaktionsverlauf nach a) musste zu einem Thiosulfatverbrauch führen, der dem Jodtiter des angewandten Sulfits gleich war. War in der Versuchsflüssigkeit bei Zusatz von Essigsäure und Jodkalium noch Sulfit, so musste dieses den Thiosulfatverbrauch um sein Äquivalent verkleinern. Das gleiche galt, wenn ein Teil des Nickelsesquioxyds nach Gleichung b) vor dem Ansäuern Sulfit oxydiert hatte und somit verschwunden war. Die Versuche mit günstigstem Ergebnis giebt die Tabelle:

Nickellösung ccm	Sodalösung ccm	Wasser ccm	Sulfit ccm	Dem angewandten Sulfit entsprechend ccm Thiosulfat	Zurückgemessen ccm Thiosulfat	Äquivalente $Ni(OH)_3$: verschwundene Äquivalenten Sulfit
20	40	150	20	4·85	3·0	0·77 : 1·23
20	40	160	20	7·70	4·0	0·68 : 1·32
20	40	160	20	7·70	5·2	0·81 : 1·19
20	20	200	20	„	4·8	0·77 : 1·23
20	10	200	20	„	3·7	0·65 : 1·35]
[20	60	200	20	„	2·9	0·55 : 1·45]
20	20	200	20	7·6	4·3	0·72 : 1·28
20	30	200	20	„	5·2	0·81 : 1·19
20	28	200	20	„	4·9	0·78 : 1·22
20	30	200	20	„	4·7	0·76 : 1·24
20	30	200	20	„	5·0	0·80 : 1·20

Die beiden eingeklammerten Versuche illustrieren, wie erheblich schon kleinere Variationen der Alkalität das Verhältnis der Geschwindigkeit der Reaktionen a) und b) beeinflussen.

Charakteristisch dafür ist, dass bei Ersatz der Sodalösung durch Kalilauge (20 ccm Nickellösung, 10 ccm 20%ige Kalilauge, 160 ccm Wasser, 20 ccm Sulfit entsprechend 7,7 ccm Thiosulfat) eine Dunkelfärbung überhaupt ausblieb, das Sulfit aber rasch verschwand, denn nach dem Ansäuern war nur so wenig schweflige Säure mehr vorhanden, dass $^1/_2$ ccm 0·01 norm. Jods die mit Stärke versetzte Lösung bläute[1]). Die Verhältniszahlen für Sulfitverbrauch und Nickelsesquioxydbildung sind in der Tabelle unter der Annahme berechnet, dass die Lösung nach dem 1—2 minutenlangen Luftblasen, wenn zum Ansäuern geschritten wurde, von Sulfit frei war. Dies trifft annähernd, aber nicht ganz genau zu. Wir führten einige Versuche aus, bei welchen nach dem Luftblasen die Masse thunlichst schnell durch zwei grosse Filter gegossen, die ablaufende Lösung mit Essigsäure und Stärke versetzt und mit Jod gemessen wurde. Unter Verwendung von 30 ccm Soda (1 : 10, 20 ccm Nickellösung, 200 ccm Wasser und 20 ccm Sulfit, welche 8·35 ccm $^1/_{100}$-norm. Jod entsprachen, verbrauchten wir 0·4, bezw. 0·3 ccm Jod, um die Lösung zu bläuen, als nach 1 minutenlangem Luftblasen in der erläuterten Weise verfahren wurde. Die Menge ist zu klein, um ein grösseres Gewicht darauf zu legen, ihre Berücksichtigung würde das Äquivalentverhältnis des entstandenen Nickelsesquioxyds zum verbrauchten Sulfit auf 0·85 : 1·15 in Maximo bringen.

Nach Lage der Dinge sehen wir in den mitgeteilten Versuchsergebnissen die Bestätigung hälftiger Teilung des Sauerstoffs zwischen Nickelhydroxydul und Sulfit, getrübt durch die übergelagerte Reaktion zwischen Nickelsesquioxyd und Sulfit, deren Geschwindigkeit sich nicht verschwindend klein machen liess.

Die Beziehung zum Beweisthema § 2 verlangt eine Besprechung des Verhaltens von Wasserstoffsuperoxyd gegen Nickelhydroxydul und Sulfit. Von der Wasserstoffsuperoxydwirkung auf Sulfit ist bereits gehandelt worden: Sulfit ist ein vorzüglicher Wasserstoffsuperoxydverbraucher. Nickelhydroxydul besitzt die gegenteilige Eigenschaft. Schönbein[2]) hat zwar Nickelhydroxydul und Kobalthydroxydul in ihrem Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd als gleichartig hingestellt, aber diese Meinung ist, wie schon Bayley[3]) und Fischer[4]) gezeigt haben, nicht zu halten. Das einzige Argument zu Gunsten der Annahme, dass Nickelhydroxydul mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd sich wie die analoge Kobaltverbindung oxydiert, besteht in der Thatsache, dass der Nickelhydroxydulschlamm nach dem Auswaschen Superoxydreaktionen zeigt. Aber hier liegt

[1]) Es ist, wie schon Wickes Versuch lehrt, und wir vielfach bestätigten, unter anderen Verdünnungsverhältnissen keineswegs schwierig, mit Ätzalkalizusatz die Nickelsesquioxydbildung zu erreichen. Unter den obigen Verdünnungsverhältnissen blieb übrigens diese Sesquioxydbildung auch aus, als jene 10 ccm 20%ige Kalilauge durch 20 ccm einer Bikarbonatlösung vertreten wurden, welche 65 g in 1 Liter enthielt.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **93**, 55 und 57 (1864).

[3]) Phil. Mag. (5), **7**, 126 (1879).

[4]) Dissertation. Berlin 1888; siehe auch Schroeder, Dissertation. Berlin 1889.

es entschieden viel näher an einen Einschluss, eine feste Lösung oder eine Adsorption von kleinen Mengen Wasserstoffsuperoxyd zu denken, als anzunehmen, dass der Niederschlag einen geringen Prozentsatz von einer echten höheren Oxydationsstufe des Nickels enthält. Wäre letzteres der Fall, so müsste man in erster Linie erwarten, dass der Niederschlag des Nickelhydroxyduls dunkler wird durch Wasserstoffsuperoxyd. Das geschieht jedenfalls nicht; Schönbein und Thenard geben an, er werde blasser. Um die Widerstandsfähigkeit des Nickelhydroxyduls gegen Wasserstoffsuperoxyd deutlich zu erkennen, bedarf es nur des Vergleiches mit Kobalthydroxydul, welches sehr empfindlich gegen Wasserstoffsuperoxyd ist. Der Unterschied kommt sehr zur Geltung, wenn man beide Hydroxydule mit sehr verdünntem Superoxyd in ihrer alkalischen Aufschwemmung bei Null Grad versetzt. Die rasch filtrierten und dann angesäuerten Lösungen vom Kobaltniederschlage, der bei dem Superoxydzusatz die charakteristische Verwandlung in braunes Sesquioxyd erfährt, sind ganz oder fast ganz ohne Permanganattiter. In der vom Nickelniederschlage resultierenden Lösung kann nach dem Ansäuern viel Wasserstoffsuperoxyd durch Permanganat zurückgefunden werden. Man muss dabei rasch arbeiten, da sonst das Wasserstoffsuperoxyd durch Katalyse verloren geht. Diese Katalyse ist sehr deutlich, da die Sauerstoffbläschen den Nickelniederschlag hoch treiben.

Beiläufig möchten wir eine gelegentliche Angabe von Fischer (man vergl. auch Schroeder l. c) etwas in den Vordergrund rücken, welche die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds betrifft. Fischer findet, dass man zweckmässig Wasserstoffsuperoxyd zur Kobaltlösung setzt und danach Kalilauge zufügt, wenn man nicht viel Superoxyd durch Katalyse verlieren will. Dies ist in der That recht überraschend. Die Reihenfolge des Zusatzes entscheidet darüber, ob man das entstehende Kobaltsesquioxyd bei Zerlegung mit jodkaliumhaltiger Säure und Messung des Jods der angewandten Superoxydmenge annähernd äquivalent findet oder — wenn man zuerst Kali zusetzt und nachher Wasserstoffsuperoxyd beifügt — einen grossen Prozentsatz des Superoxyds durch Katalyse verliert.

Wir haben noch weiter mehrfach mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd bei 0° behandelte alkalische Aufschwemmungen von Nickelhydroxydul mit verdünnter Kalilauge bei 0° ausgewaschen und danach beim Ansäuern mit jodkaliumhaltiger Säure stets nur kleine Jodmengen, wenigen Prozenten des angewandten Superoxyds entsprechend, gefunden[1]).

Im Autoxydationsfalle des Nickels und des Sulfits haben wir danach wie beim Sulfit und Arsenit Teilung des Sauerstoffs zwischen

[1]) Die Sesquioxydbildung ist beim Kobalthydroxydul ein Vorgang, der unter Wärmeentwickelung, beim Nickelhydroxydul ein Prozess, der unter Wärmeverbrauch verläuft (vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^1, 310). Die Reaktion $2Ni(OH)_2 + H_2O_2 = 2Ni(OH)_3$ aber würde 21800 Kal. liefern.

einem Wasserstoffsuperoxydverbraucher und einem gegen Wasserstoffsuperoxyd relativ widerstandsfähigen Körper.

5. Indigo und Benzaldehyd. Die hälftige Sauerstoffteilung zwischen diesen beiden Körpern hat Jorissen (l. c.) festgestellt. Der Fall ist von besonderem Interesse, weil sowohl Indigo wie Benzaldehyd, wie wir uns überzeugt haben, jedes für sich gegen verdünntes Wasserstoffsuperoxyd unempfindlich sind.

v. Baeyer und Villiger[1]) haben die Theorie aufgestellt, dass bei der Autoxydation des Benzaldehyds Benzoylwasserstoffsuperoxyd entsteht, welches, wie sie zeigen, mit Benzaldehyd unter Bildung von 2 Molen Benzoësäure zusammentritt. Wir sehen in dieser Theorie eine überzeugende Erledigung der Frage nach dem Mechanismus der „trockenen" Autoxydation. Benzoylwasserstoffsuperoxyd oxydiert ebensowohl Indigoschwefelsäure wie Benzaldehyd nach den Ergebnissen der genannten Forscher. Es liegt danach allerdings nahe, die hälftige Sauerstoffteilung bei „nasser" Autoxydation gleichartig zu deuten, aber diese Deutung hat nichts zwingendes.

Wir stellten zunächst eine Reihe von Versuchen in der Weise an, dass wir Benzaldehyd — entweder frisch destilliert oder nach längerem Stehen an der Luft oder frisch destilliert mit Zusatz etwa des gleichen Gewichtes Benzoësäure — in Mengen von 2—5 ccm in eine Buntesche Gasbürette brachten, 15—25 ccm Schwefelsäure 1:5 hinzufügten und das Gemenge in der Bürette, deren übriger Raum (80 bis 100 ccm) mit Sauerstoff, Luft oder Luftsauerstoffmischungen gefüllt war, fünf Minuten kräftig durchschüttelten. Es wurden dabei jeweils 5—10 ccm Sauerstoff absorbiert[2]). Durch längeres Schütteln erzielt man weitere Absorption. Die Sauerstoffabnahme wird langsamer, aber bleibt doch so erheblich, dass wir beispielsweise binnen 2 Stunden bei 20° unter Benutzung von 2 ccm Benzaldehyd von dem elektrolytischen Sauerstoff, welcher den Gasraum erfüllte, 60 ccm absorbieren konnten. Wir setzten nun bei gleichartigen Versuchen eine kleine Menge Indigolösung hinzu, so dass die Lösung in der Bürette hellblau gefärbt war. Bei hälftiger Sauerstoffteilung hätte der Verbrauch weniger Zehntelkubikzentimeter Sauerstoff von einem vollständigen Verbleichen dieser Färbung begleitet sein müssen. Statt dessen wurden etwa 30 ccm Sauerstoff absorbiert, ehe die blaue Farbe der Lösung verblasste. Die Zerstörung des Indigos

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1582 (1900).

[2]) Wenn man ceteris paribus die Schwefelsäure durch Wasser ersetzt, so findet eine gleich rasche Sauerstoffaufnahme statt.

ist danach im vorliegenden Falle eine geringfügige Nebenreaktion. Den gleichen Charakter besitzt die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Von einer Entstehung gleicher Äquivalente Benzoësäure und Wasserstoffsuperoxyd ist bei der erläuterten Arbeitsweise keine Rede. Vielmehr erhält man nach Sauerstoffabsorptionen von 5—12 ccm in der schwefelsauren Lösung höchstens eine spurenweise Reaktion mit Titansäure.

Sobald wir gelösten Benzaldehyd ins Auge fassen, bieten sich abweichende Verhältnisse. Schon aus Jorissens Angaben geht eine doppelte Verschiedenheit hervor: Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ist relativ sehr gering, und der Sauerstoff teilt sich hälftig zwischen Indigo und Benzaldehyd. Wir fügen die Beobachtung hinzu, das deutliche Titansäurereaktionen erhalten werden, wenn man bei der zuvor beschriebenen Versuchsweise bei Abwesenheit von Indigo zu dem Gemisch in der Bürette so viel Äthylalkohol oder Aceton setzt, dass der Benzaldehyd in Lösung geht. Die Sauerstoffabsorption ist dann gleichzeitig innerhalb derselben Versuchszeit auf wenige Zehntelkubikzentimeter herabgesetzt[1]). Wir haben also bei dieser langsamen „nassen", Autoxydation vergleichsweise reichliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, und es lässt sich nach dem Gange der Versuche vermuten, dass hier äquivalente Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Benzoësäure erweislich sein wird. Wenn wir jetzt noch die Betrachtung zu Hilfe nehmen, dass der Übergang gelösten Benzaldehyds in Benzoësäure an der Anode eines galvanischen Elements zweifellos ohne Aufnahme eines ganzen Mols Sauerstoff möglich ist, so drängt sich von selbst die Vorstellung in den Vordergrund, dass die nasse Autoxydation des Benzaldehyds ein ganz anderer Vorgang als die trockene ist, dass sie nicht unter intermediärer Bildung von Benzoylwasserstoffsuperoxyd sondern nach der folgenden Gleichung verläuft[2]):

$$C_6H_5COH + O_2 + H_2O = C_6H_5COOH + H_2O_2,$$

Die hälftige Teilung des Sauerstoffs zwischen Indigo und Benzaldehyd muss danach als Konsequenz der Indigooxydation durch Wasserstoff-

[1]) Äthylalkohol liefert manchmal von sich aus die Titansäurereaktion. Er wurde durch Destillation vor dem Versuch gereinigt, so dass er mit Titansäure sich nicht färbte, und es wurde durch einen Parallelversuch mit Weglassung von Benzoësäure gezeigt, dass in diesem Falle eine gleiche Titansäurereaktion nicht eintrat. Methylalkohol und Eisessig eignen sich weniger als Äthylalkohol und Aceton.

[2]) Die minimale Indigozerstörung und Wasserstoffperoxydbildung bei den Schüttelversuchen mit ungelöstem Benzaldehyd wäre danach dahin zu verstehen, dass neben dem rasch verlaufenden „trocknen" Autoxydationsprozess der langsame „nasse" Vorgang sich schwach bemerklich macht.

superoxyd aufgefasst werden. Hier schien nun unsere Theorie zu scheitern, da Indigolösung bekanntlich gegen verdünntes Wasserstoffsuperoxyd stabil ist. Aber eine überraschende Beobachtung beseitigt die Schwierigkeit, welche dieser Auffassung durch die Unempfindlichkeit des Indigos gegen Wasserstoffsuperoxyd bereitet wird. In Gegenwart von wenig Benzoësäure wird nämlich Indigoschwefelsäure durch Wasserstoffsuperoxyd ziemlich rasch zerstört. Diesen eigentümlichen, katalytischen Einfluss der Benzoësäure erläutern folgende Versuche.

Bei sehr schwachem Licht wurden in offenen Reagensgläsern folgende Lösungen sich selbst überlassen und von Zeit zu Zeit beobachtet:

a. 20 ccm Schwefelsäure 1 : 5,
25 ccm H_2O_2 (0·062fach-normal),
0·1 ccm Indigoschwefelsäure (0·026fach oxydimetrisch normal).

b. Wie a., aber mit Zusatz von 0·002 g Benzoësäure.

c. Wie a., aber mit Zusatz von 0·025 g Benzoësäure.

Probe c. war ausgeblichen nach 22 Stunden.

Probe b. war ausgeblichen nach 60 Stunden.

Probe a. war noch nicht ganz vollständig ausgeblichen nach 377 Stunden.

Der Permanganattiter der Probe c., nach jenen 377 Stunden bestimmt, zeigte keine Abnahme der Wasserstoffsuperoxydkonzentration gegenüber dem Anfangswert. Die Verdunstung an den warmen Sommertagen hatte offenbar den schwachen Konzentrationsverlust ausgeglichen, den das verdünnte Wasserstoffsuperoxyd während der Versuchszeit durch spurenweise Katalyse sonst erlitten hätte.

Wir haben mithin im Sinne des § 2 wieder Sauerstoffteilung zwischen einem wasserstoffsuperoxydunempfindlichen und einem im vorliegenden Fall durch die Begleitumstände der Reaktion wasserstoffsuperoxydempfindlichen Körper.

6. Indigo. Es ist bekannt, dass die blaue Lösung der Indigschwefelsäure ebenso schwer durch Luftsauerstoff, wie durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd verändert wird. Dagegen ist die gelbe Lösung der Indigschwefelsäure in Alkali, wie Engler kürzlich betont hat, viel weniger stabil gegen Sauerstoff. Die Analogie im Verhalten gegen Luftsauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd wird vollständig durch die Beobachtung, dass die gelbe Lösung durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd leicht zerstört wird.

1 ccm 0·0255fach oxydimetrisch normaler Indigolösung wurde mit 100 ccm 0·044fach norm. H_2O_2 und 20 ccm Kalilauge (21%ig) versetzt. Die gelbe Lösung verblasste rasch. Nach 5 Minuten in 100 ccm Schwefelsäure 1 : 5 und 200 ccm Wasser eingegossen, lieferte die Versuchsflüssigkeit eine farblose Lösung. Ein Vergleichsversuch, bei welchem das Wasserstoffsuperoxyd durch Wasser ersetzt war, lieferte unter gleichen Verhältnissen eine stark blaue Lösung. Dieselbe Menge Indigolösung ohne Alkalizusatz mit 100 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung hielt sich mehrere Tage blau.

In der ersten Mitteilung wurde einer Regel von Traube gedacht, der zufolge die Metalle nicht rosten in solchen Medien, in denen sie unempfindlich gegen Wasserstoffsuperoxyd sind. Der Parallelismus der Sauerstoff- und Wasserstoffsuperoxydempfindlichkeit findet sich beim Indigo wieder, und praktische Erfahrungen auf dem Gebiete der Färberei und Bleicherei sprechen dafür, dass die Gleichartigkeit im Verhalten der Farbstoffe gegen Atmosphärilien und Wasserstoffsuperoxyd sehr weit geht. Dynamisch betrachtet bietet diese Übereinstimmung nun freilich nichts überraschendes. Das Oxydationspotential des Wasserstoffsuperoxyds muss nach der ersten Mitteilung zwar über dem Sauerstoffpotential liegen, aber der Unterschied beider Grössen ist unbekannt. Substanzen, welche nicht in dem Intervall zwischen diesen beiden Potentialwerten nach ihrer chemischen Natur, ihrer gegebenen Konzentration und der Konzentration ihrer Oxydationsprodukte einzureihen sind, werden gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig Angreifbarkeit und Unangreifbarkeit aufweisen. Fasst man aber den Reaktionsmechanismus der Autoxydation ins Auge, so spricht dieser Parallelismus denn doch sehr zu Gunsten des Schemas:

$$M + O_2 + H_2O = MO + H_2O_2$$
$$H_2O_2 + M = MO + H_2O.$$

Wird die erste Reaktion bei der Konzentrationsvermehrung des Wasserstoffsuperoxyds erschwert, so versteht sich leicht, dass ein Ausbleiben des zweiten Vorganges einen merklichen Fortgang des ersten nicht zustandekommen lässt[1]).

[1]) Man ist versucht, diesen Gedanken mittels der Energiegleichung:

$$A = \frac{RT}{2}\left[\ln k - \ln \frac{C_{MO} \cdot C_{H_2O_2}}{C_M \cdot C_{O_2} \cdot C_{H_2O}}\right] \quad (1)$$

abzuleiten, indem man die Bedingungen diskutiert, unter denen der zweite Logarithmus in der Klammer um der Konzentrationsverhältnisse von MO und H_2O_2 willen dem ersten gleich und somit die freie Energie Null wird. Ich habe diesen Weg in meiner ersten Diskussion des Gegenstandes (Physikal. Zeitschr. **1**, 419 [1900]) beschritten, aber er ist nicht korrekt, und ich habe ihn deshalb wieder verlassen und oben im Texte wie im § 5 der ersten Mitteilung eine bessere Darstellung gewählt. Wie aus den Darlegungen § 2 der ersten Mitteilung (diese Zeitschr. **34**, 514) hervorgeht, ist die eben angezogene Gleichung der freien Energie thermodynamisch nicht unabhängig von der des zweiten Vorganges:

$$A' = \frac{RT}{2}\left[\ln k' - \ln \frac{C_{MO} \cdot C_{H_2O}}{C_M \cdot C_{H_2O_2}}\right], \quad (2)$$

und wenn M und MO jeweils in den beiden Gleichungen der freien Energie dieselben Substanzen bedeuten, so ist $C_{H_2O_2}$ thermodynamisch in beiden Fällen identisch.

Den grundwichtigen experimentellen Nachweis einer dynamischen Gegenwirkung des Wasserstoffsuperoxyds bei der ersten Autoxydationsphase sicher zu erbringen, ist eine Aufgabe, die mich derzeit beschäftigt. *Haber.*

Eine bemerkenswerte Stütze findet die eben erläuterte Auffassung in der Beobachtung, dass die Benzoësäure, welche die Wasserstoffsuperoxydwirkung auf den Indigo katalysiert, auch dessen Widerstandsfähigkeit gegen Luftsauerstoff herabsetzt. Wir beobachteten 20 ccm Schwefelsäure (1 : 5) mit 0·1 ccm 0·0255 oxydimetrisch normaler Indigolösung mit und ohne Zusatz von 25 mg Benzoësäure. Ohne Benzoësäure war die Lösung, nachdem sie 68 Tage bei sehr schwachem Licht und Sommertemperatur an der Luft gestanden hatte, noch kräftig blau. Mit Benzoësäure war sie nach 18 Tagen vollständig ausgebleicht.

7. **Andere Fälle.** Wir erwähnen noch das autoxydable Paar Indigo und Triäthylphosphin. Hier ist im Triäthylphosphin ein sehr energischer Wasserstoffsuperoxydverbraucher gegeben. Mit 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd reagiert diese Substanz unter heftigster Erhitzung, mit stark verdünntem ruhig und der mangelnden Mischbarkeit wegen etwas langsam. Aber die Reaktion ist eine sehr vollständige. Denn bei Überschuss von Triäthylphosphin verschwindet das Wasserstoffsuperoxyd so vollständig, dass es weder mit Titan-, noch mit Vanadinsäure mehr nachweisbar ist. Bei Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd aber verschwindet der üble Geruch des Phosphins vollständig, und es bleibt nur ein eigentümlicher aromatischer Duft, dessen auch Jorissen bei der Aufnahme trocknen Sauerstoffs durch Phosphin gedenkt.

Ein bekannter Fall der Sauerstoffteilung, der freilich nicht näher studiert ist, liegt weiter vor bei Benzaldehyd und Ferrocyankalium. Im Sonnenlichte erhält man beim Schütteln mit Luft leicht Benzoësäure und Ferricyankalium. Hier ist das Ferrocyankalium wie beim vorher erläuterten Fall das Triäthylphosphin ein Wasserstoffsuperoxydverbraucher.

Wir mischten 5 ccm einer Lösung von 38·3 g gelbem Blutlaugensalz in 1 l mit 250 g Wasser und fügten zu der farblosen Flüssigkeit 5 ccm 0·01778 fach norm. H_2O_2. Temperatur 26·5°. Die dem hellen Tageslicht ausgesetzte Lösung färbt sich rasch gelb und giebt mit Silbernitrat nach wenigen Sekunden rotstichige Niederschläge, etwas später völlig rote Fällung von Ferricyansilber.

Das Ferrocyankalium in sehr verdünnter wässeriger Lösung dem hellen Tageslicht und der Luft ausgesetzt, geht, wie das Gelbwerden der Lösung verrät, langsam auch ohne Wasserstoffsuperoxyd in Ferrisalz über. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird der Übergang wesentlich rascher erreicht[1]).

[1]) Den umgekehrten Übergang von Ferro- in Ferricyankalium durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd behandeln Ihle (Diese Zeitschr. **22**, 120 (1897); Quincke, Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 1 (1892); Kassner, Chem. Zeitung 13, 1302. 1338. 1407. Die Richtung der Reaktion hängt mithin in charakteristischer Weise von der Konzentration der Hydroxylionen ab.

8. Schluss. Wir stellen zum Schluss die autoxydablen Körperpaare zusammen, indem wir die wasserstoffsuperoxydempfindlichen und die nicht empfindlichen zusammen ordnen:

Empfindlich gegen H_2O_2	nicht empfindlich gegen H_2O_2
1. Natriumsulfit	Natriumarsenit
2. „	Nickelhydroxydul
3. Indigo (mit Benzoësäure als Katalysator)	Benzaldehyd
4. Triäthylphosphin	Indigo
5. Ferrocyankalium	Benzaldehyd.

Wir erinnern daran, dass nach den Darlegungen der ersten Mitteilung ozonbildende Substanzen, in erster Linie also Phosphor, von unseren Betrachtungen ausgeschlossen sind, wir erinnern weiter daran, dass wir die „trockene" Autoxydation in Übereinstimmung mit der Superoxydtheorie auffassen und die Möglichkeit gelten lassen, dass gelegentlich auch in Gegenwart von Wasser der Mechanismus der trockenen Autoxydation zur Bethätigung kommen kann. Aber wir glauben, dass aus den angeführten Beobachtungen wesentliche Gründe für die Anschauung abzunehmen sind, dass der typische nasse Autoxydationsvorgang durch die Gleichungen Traubes:

$$M + O_2 + H_2O = MO + H_2O_2,$$
$$M + H_2O_2 = M(OH)_2,$$

oder durch das in dieser Beziehung innerlich wesensgleiche Schema:

$$O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$+ M = MO + H_2O \quad + M = MO$$

gedeckt wird. Im Mittelpunkt der Betrachtung steht uns dabei die Vorstellung, dass die gewöhnliche einfache „nasse" Autoxydation, bei der äquivalente Menge Oxyd und Wasserstoffsuperoxyd entstehen, in einem Primärelement ablaufend gedacht werden kann, welches mit passender Stromstärke arbeitet und ein Mol Oxyd an der Anode liefert, während an der mit Sauerstoff depolarisierten Kathode ein Mol Wasserstoffsuperoxyd — räumlich geschieden — entsteht.

Karlsruhe, 22. August 1900.

Chemisch-Technisches Institut der Technischen Hochschule.

Salzbildung in alkoholischer Lösung.

Von

S. Tanatar und **B. Klimenko.**

In Band 27 dieser Zeitschrift haben wir die Resultate unserer thermochemischen Untersuchung über Salzbildung in alkoholischer Lösung veröffentlicht. Unsere Bemerkungen über Eigentümlichkeiten und Unterschiede dieses Prozesses in alkoholischer Lösung im Vergleiche mit demselben in wässeriger Lösung gründeten sich aber auf nicht hinreichend zahlreiches Beobachtungsmaterial. Es waren nämlich nur die Neutralisationswärmen der Benzoësäure und der Milchsäure mit alkoholischem Kalihydrat und Ammoniak bestimmt. Wir erkannten die Notwendigkeit, unsere Untersuchung auf eine Anzahl anderer Säuren zu erstrecken, und waren bemüht, es zu thun, aber die vorläufigen Versuche und die Auswahl des geeigneten Materials nahmen viel Zeit in Anspruch, so dass wir erst jetzt über die Resultate unserer Untersuchung berichten können. Wir haben die Neutralisationswärmen mit Kalihydrat und Ammoniak bestimmt für folgende Säuren: Propionsäure, Caprylsäure, Hippursäure, Essigsäure und Chloressigsäure. Die Arbeitsmethode, Apparate, sowie die Berechnungsweise der molekularen Neutralisationswärmen sind dieselben wie vorher. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Wärmetönung		Neutralisationswärme		Temperatur
	mit KOH	mit NH_3	mit KOH	mit NH_3	
Propionsäure	0·804°	1·157°	8·174 cal.	11·763 cal.	16·5°—19·5°
Caprylsäure	0·879	1·139	8·937	11·580	
Hippursäure	0·800	1·145	8·134	11·641	
Essigsäure	0·729	1·232	7·412	12·526	
Chloressigsäure	0·784	1·419	7·971	14·427	

Diese Resultate bestätigen die Allgemeinheit der vorher angegebenen. Da die Neutralisationswärmen in alkokolischer Lösung von denen in wässeriger, der Grösse und Ordnung nach, verschieden sind, so zeigen unsere Resultate, dass der Neutralisationsprozess in alkoholischer Lösung wesentlich verschieden ist von dem in wässeriger Lösung. Insbesondere

ist die Neutralisationswärme mit Ammoniak in alkoholischer Lösung in allen Fällen viel grösser als in wässeriger. Wie einer von uns berechnet hat[1]), stimmt die gefundene Neutralisationswärme von Salzsäure und Ammoniak in alkoholischer Lösung mit der unter der Voraussetzung berechneten, dass Säure und Ammoniak sich direkt verbinden, wie im gasförmigen Zustande. Gewiss ist es ebenso auch bei der Neutralisation mit anderen Säuren, aber zur Vorausberechnung der Neutralisationswärmen fehlen die nötigen Daten.

Zuletzt wollen wir bemerken, dass wir die Absicht haben, die elektrischen Leitfähigkeiten unserer alkoholischen Lösungen der Säuren, Basen und entstandener Salze zu bestimmen, um den Zusammenhang der Grösse der Neutralisationswärme von dem Zustande der Ionisation zu studieren.

[1]) Tanatar und Pissarjewsky, Journ. der russ. chem. Ges. 1897, 185.

Odessa, Chemisches Laboratorium der Neuruss. Universität,
1./14. Juli 1900.

Bemerkung über die graphische Behandlung experimenteller Kurven[1]).

Von

R. A. Lehfeldt.

Wenn als Versuchsergebnis die Beziehung zwischen zwei Grössen

$$y = f(x)$$

gefunden worden ist, so ist es mitunter wünschenswert, daraus eine andere Funktion von x abzuleiten, und zwar in solcher Form, dass dabei der Differentialquotient von y vorkommt. Ist die Form der Funktion f unbekannt, so muss man unmittelbar mit den Beobachtungszahlen, bezw. mit der Kurve, welche jene zur Darstellung bringt, vorgehen. Dies kann oft dadurch geschehen, dass man eine Interpolationsgleichung für $y = f(x)$ aufsucht und diese differenziert.

Eine solche genügend gute empirische Gleichung zu finden, ist aber nicht immer möglich, und wenn die darauf folgende Umformung eine Integration verlangt, ist die Wahl der Form infolge der wenigen Integrationsmöglichkeiten äusserst beschränkt. Es bleibt natürlich immer die Methode der Differenzierung durch Ziehen von Tangenten an die experimentelle Kurve; dies sollte aber, wenn es irgend angeht, vermieden werden, weil die Versuchsfehler der Kurve durch diese Massnahme ausserordentlich vergrössert werden, und keine der folgenden Operationen kann die so hineingebrachten Irrtümer wieder ausgleichen.

In gewissen Fällen kann man diese Schwierigkeiten vermeiden, indem man die graphische Integration, die genügend weit vervollkommnet werden kann, benutzt. Wenn z. B. die Grösse z verlangt wird von der Form:

$$z = \int \varphi(x) f'(x)\, dx,$$

wo φ eine bekannte Funktion darstellt, so erhält man durch teilweise Integration:

$$z = [\varphi(x) f(x)] - \int \varphi'(x) f(x)\, dx.$$

Da $\varphi(x)$ bekannt ist, lässt sich $\varphi'(x)$ berechnen. Die experimentellen Werte von $f(x)$ können dann mit $\varphi'(x)$ multipliziert und die Produkte in einem Koordinatensystem mit x als Abscisse eingetragen werden. Die so erhaltene Kurve kann man dann mit einem Planimeter integrieren.

[1]) Deutsch von E. Brauer.

Es wird jedoch oft geschehen, dass $\varphi'(x)\, f(x)$ für ein genaues Auftragen nicht geeignet ist. In einem solchen Falle muss eine neue abhängige Variable eingeführt werden, etwa durch: $\varphi(x) = \omega$. Dann ist:

$$z = [\varphi(x)\, f(x)] - \int \varphi'(x)\, f(x)\, dx$$
$$= [\omega\, y] - \int \varphi'(x)\, y \cdot \frac{dx}{d\omega}\, d\omega$$
$$= [\omega\, y] - \int y\, d\omega.$$

Beispiele dafür, die in der Praxis vorkommen können, sind die folgenden zwei:

1. $\varphi(x) = \log x$,

dann ist:
$$z = \int \log x \frac{dy}{dx} dx = [y \log x] - \int y\, d\,(\log x),$$

2. $\varphi(x) = \frac{1}{x}$,

dann ist:
$$z = \int \frac{1}{x} \frac{dy}{dx}\, dx = \left[\frac{y}{x}\right] - \int y\, d\left(\frac{1}{x}\right).$$

Dieser letztere Fall begegnete uns in der vorhergehenden Abhandlung über elektromotorische Kraft und osmotischen Druck.

Ein anderes Beispiel, welches ich damals noch nicht zu behandeln wusste, befindet sich in meiner Abhandlung[1]) über den Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen, worin die Beziehung:

$$x \frac{d \log p_1}{dx} + (1-x) \frac{d \log p_2}{dx} = 0,$$

geprüft werden sollte. Hierbei ist x der Molenbruch eines binären Flüssigkeitsgemisches, p_1 und p_2 sind die Dampfdrucke der beiden Komponenten. Es ist manchmal viel leichter, einen von den beiden Dampfdrucken zu messen als den anderen. Setzt man voraus, dass p_1 gemessen werden kann, dann ist:

$$\log p_2 = -\int \frac{x}{1-x} \frac{d \log p_1}{dx}\, dx.$$

Daraus ergiebt sich:

$$\log p_2 = \left[\frac{-x}{1-x} \log p_1\right] + \int \frac{\log p_1}{(1-x)^2} dx,$$

und die numerische Auflösung lässt sich nun ausführen.

[1]) Phil. Mag. (5) **46**, 61 (1898).

Über das Westonsche Kadmiumelement.

Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Herrn Cohen.

Von

W. Jaeger und **St. Lindeck**.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In dieser Zeitschrift (**34**, 621. 1900) findet sich eine Mitteilung des Herrn Cohen unter dem Titel: „Die Metastabilität des Weston-Kadmiumelements und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement".

Herr Cohen hat gefunden, dass ein 14·3%iges Kadmiumamalgam durch Abkühlung auf 0° in eine andere Modifikation übergeht, womit eine Änderung des elektromotorischen Verhaltens verbunden ist, und zieht daraus den folgenden Schluss:

> „Das Weston-Kadmiumelement, sowohl die von der Reichsanstalt studierte Form, wie diejenige der European Weston Electrical Instrument Co. sind unterhalb 23° **metastabile** Gebilde, welche sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln können. Da diese Umwandlung von einer namhaften Änderung der elektromotorischen Kraft begleitet wird, sind diese Elemente unbrauchbar als Normalelemente" (S. 631).

Die von Herrn Cohen angestellten Versuche berechtigen ihn unserer Meinung nach nicht zur Verurteilung des Kadmiumelements. Die Umwandlungserscheinungen bei diesem Element sind bereits vor mehreren Jahren in der Reichsanstalt eingehend messend verfolgt worden (vergl. auch die Bemerkung Wied. Ann. **63**, 365. 1897). Eine Veröffentlichung der Ergebnisse ist vorläufig unterblieben, da die Verhältnisse komplizierter liegen, als beim Clarkelement. Es hat sich aber stets gezeigt, dass auch bei umgewandelten Elementen schon in der Nähe von $+10°$ eine für praktische Zwecke ins Gewicht fallende Differenz gegen die aus der Formel berechnete elektromotorische Kraft nicht mehr vorhanden ist. Der Ausspruch des Herrn Cohen, dass die Formel nur oberhalb 23° brauchbar ist (S. 628), wird also durch die Erfahrung widerlegt.

Ferner ist bereits früher darauf hingewiesen worden, dass es sich empfiehlt, bei der Herstellung von Kadmiumelementen etwas verdünnteres Amalgam als 14·3% zu verwenden, da bei Amalgamen von nur wenig grösserer Konzentration schon bei Zimmertemperatur zeitliche Änderungen im elektromotorischen Verhalten eintreten. Die von der Reichsanstalt neuerdings hergestellen Elemente enthalten deshalb 13%iges Amalgam[1]). Herr Cohen hat dagegen nur an 14·3%igem Amalgam Versuche angestellt.

Die über einen Zeitraum von mehr als sechs Jahren sich erstreckenden Erfahrungen der Reichsanstalt an einer sehr grossen Zahl von Kadmiumelementen mit und ohne feste Phase haben, wie bereits mehrfach hervorgehoben, (vergl. z. B. Wied. Ann. **59**, 575. 1896; **65**, 926. 1898 und Thätigkeitsbericht der Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instrk. **20**. 175. 1900), gezeigt, dass vorschriftsmässig zusammengesetzte und benutzte Kadmiumelemente als Spannungsnormale vorzüglich brauchbar sind.

Wir beabsichtigen, demnächst ausführlicher auf die Umwandlungserscheinungen bei Kadmiumelementen zurückzukommen.

---

[1]) Die Weston Co. nimmt jetzt 12·7%iges Amalgam.

Referate.

1. **Über die Elektrolyse des Chlorkaliums** (Compt. rend. **130,** 134—137. 1900). — **Über die elektrolytische Bildung von Kaliumchlorat** (ibid. 718—721) von A. Brochet. Eine 30 volumproz. Chlorkaliumlösung, welcher nach Müller (Zeitschr. f. Elektrochem. **5,** 469) in 100 ccm 0·1 g $K_2Cr_2O_7$ zugesetzt war, sowie 0·2 g KOH, wurde zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Es ergab sich u. a. eine Chloratausbeute von über 70%, welche in neutraler Lösung noch steigt, dagegen in stärker alkalischer abnimmt. Die übrigen Einzelheiten mögen hier übergangen werden. *R. Abegg.*

---

2. **Umwandlung des photographischen Bildes einer Schicht in einen geschichteten Zustand und daherrührende Farberscheinungen** von A. Trillat (Compt. rend. **130,** 170—172. 1900). Ein gereinigtes, poliertes und gegerbtes photographisches Negativ wird in einer mit HNO_3-Dämpfen gefüllten Atmosphäre transparent, und das in Nitrat umgewandelte Silber wird in einem zweiten Behälter, mit feuchtem H_2S in Berührung gebracht, in Gestalt von Lamellen als Ag_2S wieder sichtbar. Die Schichtung zeigt sich in dem Auftreten von Interferenzfarben, die durch Anhauchen veränderlich sind. Die Farben sind natürlich zufällig verteilt, sie scheinen von Weiss bei sehr dickem Korn zu Schwarz bei sehr dünnem Korn durch die Regenbogenfarben in einer noch unbestimmten Reihenfolge hindurchzugehen. *R. Abegg.*

---

3. **Über eine neue Methode der Aluminiumbestimmung** von A. Stock (Compt. rend. **130,** 175—178. 1900). Ein Gemisch von Kaliumjodid und -jodat wird durch Aluminiumsalze zersetzt, indem infolge deren Hydrolyse ausreichende Mengen von $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind, die die Jodabscheidung bewirken und dadurch die äquivalente Menge Aluminium als Hydrat fällen. Gemäss den Gesetzen der Hydrolyse erfolgt eine genügend quantitative Fällung besonders in der Wärme und bei grosser Verdünnung. Dieses gefällte Hydrat soll viel leichter zu vollkommener Reinheit auswaschbar sein, als das in gewöhnlicher Weise abgeschiedene, welches leicht basische Salze einschliesst. *R. Abegg.*

---

4. **Über die Molekularvolumina einiger Kampferderivate** von A. Haller und P.-Th. Muller (Compt. rend. **130,** 221—224. 1900). Es werden die Molekularvolumina V einer grösseren Reihe von Kampferderivaten bestimmt und gleichzeitig nach der Traubeschen Formel:

$$V = \Sigma a - N - L + C$$

berechnet, worin a die Atomvolumina, C das „Kovolum" bedeutet, während N der Zahl der Hexamethylenkerne und L den Doppelbindungen Rechnung trägt. Der Wert von N ist gleich 8·1, der von L 1·7. Das Dekrement für die 2 Ringe, die

im Kampfer angenommen werden, findet sich zu etwa 23 ccm. Die V-Werte wurden aus der Dichte von Toluollösungen abgeleitet unter der als statthaft geprüften Annahme, dass die Auflösung keine Volumveränderung verursacht.

R Abegg.

---

5. Über die Metallkrystallisation durch elektrischen Transport gewisser Metalle in destilliertem Wasser von Th. Tommasina (Compt. rend. **130,** 325—327. 1900). Verf. beschreibt die Abscheidung von Krystallen des Anodenmetalls auf der Kathode, wenn die Elektroden in destilliertem Wasser sich befinden. Die Erscheinung ist bei Kupfer und namentlich Zink sehr deutlich.

R Abegg.

---

6. Über die Oberflächenspannung einiger organischer Flüssigkeiten von P. Dutoit und L. Friderich (Compt. rend. **130,** 327—330. 1900). Die Ausdehnung der Untersuchungen von Ramsay und Shields (**12,** 433) ergiebt bezüglich des Temperaturkoëffizienten k der Oberflächenspannung, dass derselbe für polymerisierte Flüssigkeiten von der Temperatur abhängig, für normale Flüssigkeiten unabhängig ist, und dass die letztere Konstante (2·12) in ihrer Grösse erheblich variabler ist, als nach den Versuchen von Ramsay und Shields sich ergab. So ist gefunden für Benzophenon $k = 2{\cdot}63$, Chinolin 2·43, Diphenyläthan 2·49, Diphenylamin 2·57, Dimethyl-*o*-toluidin 2·53, Dimethylanilin 2·39 Diäthylanilin 2·34, also erheblich höhere Werte als der normale. *R Abegg.*

---

7. Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs und die chemischen Tensionen von A. Colson (Compt. rend. **130,** 330—332. 1900). Bei 110° getrocknetes Silberoxyd, welches der Formel $AgOH$ entspricht, absorbiert unter Wasserbildung Wasserstoff bei 100° innerhalb 3 Stunden so quantitativ, dass es zur volumetrischen Bestimmung desselben in hohem Grade geeignet erscheint. Methan, Äthan, Sauerstoff etc. bleiben unverändert zurück. Einige Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption durch Silberoxyd ergaben dieselbe als konstant, woraus geschlossen wird, dass dieselbe nicht von der wirksamen Oberfläche abhänge, sondern von einer (konstanten) Dampftension des Oxyds. Aus den Versuchen geht jedoch nicht hervor, was zunächst das wahrscheinlichere ist, dass die Oberfläche des Oxyds nur unwesentlich durch die oxydierten Wasserstoffmengen verändert wurde. *R. Abegg.*

---

8. Wirkung von konzentriertem Ammoniak auf Merkurdiammoniumjodid von M. François (Compt. rend. **130,** 332—335. 1900). Die weissen Krystalle von Merkuridiammoniumjodid, $HgJ_2.NH_3$, ergeben durch Behandlung mit Ammoniaklösung 0·923 braunes Dimerkurammoniumjodid, NHg_2J:

$$2(HgJ_2.2NH_3) = NHg_2J + 3NH_4J.$$

Es wird zunächst die selbstverständliche Thatsache konstatiert, dass Lösungen, die mit den beiden Jodiden gleichzeitig im Gleichgewicht sind, gleiche Zusammensetzung besitzen. Ferner wird der Einfluss von Ammoniak wachsender Konzentration auf das weisse Jodid an der Zusammensetzung der Lösung geprüft, während für das Gleichgewicht beider Stoffe offenbar der Einfluss des NH_4J das Massgebende und zu Untersuchende gewesen wäre. *R. Abegg.*

---

9. Bildung von Monomerkurammoniumjodid durch vorsichtige Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Merkurdiammoniumjodid von M. François (Compt. rend. **130,** 1022—1024. 1900). Durch allmähliches Zufügen von Ammoniak (0·923) zu weissem $HgJ_2 . 2NH_3$ (Merkurdiammoniumjodid) entstehen ebenfalls weisse Krystalle von der Zusammensetzung HgH_2NJ nach der Gleichung:

$$HgJ_2 . (NH_3)_2 \rightleftarrows HgH_2NJ + NH_4J.$$

Bei Gegenwart beider Bodenkörper enthält die flüssige Phase bei 21° im Liter 1·87 g *Hg*, 5·3 g *J* und 3·3 g NH_4-Salz. Durch Zusatz von mehr NH_4J zur Flüssigkeit erfolgt Rückbildung des Merkurdiammoniumjodids im rückläufigen Sinne obiger Gleichung (siehe voriges Ref.). *R. Abegg.*

---

10. Untersuchungen über die Harnsäurereihe von Berthelot (Compt. rend. **130,** 366—372. 1900). Folgende thermochemischen Daten werden bestimmt:

7-Methylpurin	Bildungswärme	— 47·74 Kal.
Hypoxanthin oder 6-Oxypurin		+ 26·86 „
8-Oxypurin		+ 17·96 „
7-Methylhypoxanthin		+ 13·37 „

Für das Purin wird als ungefährer Wert gemäss dem aus obigen Daten zu entnehmenden Einfluss der Oxydation und der Methylierung in dieser Reihe als Bildungswärme — 39 Kal. gefolgert. *R. Abegg.*

---

11. Untersuchungen über die Isomerie der Sulfocyanderivate von Berthelot (Compt rend. **130,** 441—447. 1900). Es sind die Bildungswärmen von:

Methylrhodanid (flüss.)	— 19·9 Kal.
Methylsenföl (fest)	— 9·4 „
Äthylrhodanid (flüss.)	— 17·25 „
Äthylsenföl (flüss.)	— 7·6 „
Phenylsenföl (flüss.)	— 46·5 „
Allylsenföl (flüss.)	— 41·8 „
Thiosinamin	— 6·48 „

R. Abegg.

---

12. Meconin, Opiansäure, Hemipinsäure von E. Leroy (Compt. rend. **130,** 508—510. 1900):

Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$	Bildungswärme	+ 151·6 Kal.
Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$	„	+ 197·7 „
	Lösungswärme 12°	— 6·81 „
	Neutralisationswärme	+ 15·53 „
Methylester der Opiansäure, zwei Isomere, Bildungsw.		+ 190·4 „ u. + 189·0 Cal.
Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$	„	+ 263·5 „

R. Abegg.

---

13. Über die Volumzusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure von H. Moissan (Compt. rend. **130,** 544—548. 1900). Durch Elektrolyse von *HF* (**30,** 716) und Durchleiten des Fluors durch Wasser, aus dem Fluor Sauerstoff freimacht.

wird das Volumverhältniss $H_2 : O_2$ nahe gleich 2 : 1 gefunden; da weiter konstatiert wird, dass bei der Wasserzersetzung $O_2 : F_2 = 1 : 2$ ist, so folgt für HF $H_2 : F_2 = 1 : 1$. *R. Abegg.*

14. Molekularassociation bei flüssigen Stoffen von D. Berthelot (Compt. rend. **130,** 565—568. 1900). Aus dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände lässt sich eine Beziehung zwischen Druck, Volum, Temperatur und dem Molekulargewicht ableiten. Das Verhältnis des so gefundenen Molekulargewichts zu dem normalen Formelgewicht des Stoffes wird mit i bezeichnet, und es findet sich beim kritischen Punkt für CS_2 $i = 0{\cdot}964$, für Äthylenchlorid $i = 0{\cdot}999$. Aus den Daten von Amagat über die Dichten bei sehr hohen Drucken finden sich für die beiden Stoffe auf mehreren Isothermen ähnliche Werte nahe 1, welche den normalen Molekularzustand ergeben. Dagegen berechnet sich für Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol beim kritischen Punkt i zu 1·256, resp. 1·115, resp. 1·116 und gleiche Zahlen für ihre anderen Isothermen nach den Daten von Amagat. Bemerkenswert ist, dass diese i-Werte, die als Associationsfaktoren zu gelten haben, nur beim Methylalkohol eine geringe, bei den anderen Alkoholen gar keine Veränderlichkeit mit dem Druck und der Temperatur erkennen lassen. Es wird (ohne Zahlenangaben) mitgeteilt, dass bei Wasser im Gegensatz hierzu sehr beträchtliche Veränderlichkeiten sich ergeben. *R. Abegg.*

15. Über das Gleichgewicht eines Systems, in dem vier gasförmige Stoffe anwesend sind von H. Pélabon (Compt. rend. **130,** 576—579. 1900). Wenn in der Reaktion $H_2 + HgSe = H_2Se + Hg$ die Partialdrucke mit P_1, P_2, P_1', P_2' bezeichnet werden, so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{P_1 P_2}{P_1' P_2'} = f(T).$$

Wird ein Überschuss von $HgSe$ angewandt, so dass sein Partialdruck konstant wird, und berücksichtigt man die notwendige Gleichheit von P_1' und P_2', so wird:

$$\frac{P_1}{P_1'^2} = \psi(T).$$

Es werden Versuche bei konstanter Temperatur mit variablen Wasserstoffdrucken in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt; die Gasanalyse des Reaktionsprodukts ergab bei 540°:

H-Druck vor der Reaktion bei 10°	$\frac{P_1}{P_1'^2}$	$\frac{P_1}{\text{Gesamtdruck}}$
198 mm	0·0189	0·27
390 „	0·0177	0·1975
758 „	0·0182	0·1502

d. h. der Formel entsprechende Konstanz.

Wird auch ein Überschuss von Quecksilber angewendet, so wird:

$$\frac{P_1}{P_1' F(T)} = \varphi(T).$$

$\varphi(T)$ lässt sich aus obigen Versuchen zu 0·0182 für 540° einsetzen, $F(T)$ aus den bekannten Quecksilbertensionen für 540°, dann ergiebt sich $\frac{P_1}{P_1'} = 191{\cdot}1$, woraus das Verhältnis von H_2Se-Partialdruck : Gesamtdruck $\frac{P_1'}{P_1 + P_1} = 0{\cdot}0052$ wird.

Ein Versuch bestätigte auch diese Folgerung. *R. Abegg.*

16. Über das Drehungsvermögen der aktiven Valeriansäure von Ph.-A. Guye und E. Aston (Compt. rend. **130,** 585—588. 1900). Der Gang des Drehungsvermögens von aktiver Valeriansäure wird für eine Probe gefunden:

11°	$[\alpha]_D$	+ 11·27	(flüss.)
59·5°	$[\alpha]_D$	+ 10·84	(flüss.)
188°	$[\alpha]_D$	+ 9·0	(Dampf).

Für den Amylalkohol war früher (**28,** 168) gefunden, dass die polymeren Molekeln geringere Aktivität als die einfachen besitzen. Für die Valeriansäure wird aus dem Vergleich der Drehungen in wässeriger und Äthylenbromidlösung das gleiche abgeleitet:

flüssige Säure	$[\alpha]_D$	+ 12·02°	(15°)	flüssige Säure	$[\alpha]_D$	= + 11·27° (18°)
wässerige Lösung	3·9%	+ 14·6°	(18°)	in Äthylenbrom.	1·3%	= + 7·8°
„	1·2%	+ 14·4°	(18°)	„ „	2·1%	= + 9·65
				„ „	11·9%	= + 10·12

Die Erklärung für die geringe Aktivitätsabnahme der Säure beim Verdampfen wird darin gefunden, dass auch die Säuredämpfe, anders wie die Alkohole, noch erheblich polymerisiert sind. *R. Abegg.*

---

17. Über die Konstitution der gelben Natriumstrahlen von Ch. Fabry und A. Perot (Compt. rend. **130,** 653—655. 1900). Die Verff. untersuchen die gelben Linien des Natriumlichts auf eine von Michelson ausgesprochene Vermutung, dass jede von beiden aus zwei feinen Linien bestehe. Es erweist sich jedoch, dass die fragliche Erscheinung nur auf der partiellen Umkehrung in der Mittelpartie jeder Linie beruht. *R. Abegg.*

---

18. Über das Minimalvolumen der Flüssigkeiten von D. Berthelot (Compt. rend. **130,** 713—716 1900). Nach dem Gesetz des geraden Durchmessers von Cailletet und Mathias lässt sich aus dem kritischen Volum und der experimentell ermittelten Lage des Durchmessers ein sehr sicherer Wert v_0 für das Volum der Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt gewinnen. Derselbe berechnet sich für das Molekularvolumen in ccm:

	N_2	O_2	Cl_2	Br_2	CO_2	SO_2	C_2H_4	CCl_4	$SnCl_4$	Äther
v_0	25·0	12·8	34·1	38·9	25·5	30·0	34·3	72·2	87·8	71·7
	C_6H_6	C_6H_5F	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J	Pentan	Isopentan	Hexan	Heptan	
v_0	66·3	70·6	78·5	82·2	89·2	80·5	81·3	93·5	106·1	

Dieses Kovolum soll als massgebend für das Gesetz der übereinstimmenden Zustände erwiesen werden. *R. Abegg.*

---

19. Löslichkeit des Benzophenons von E. Derrien (Compt. rend. **130,** 721—723. 1900). Die Löslichkeit des Benzophenons wird für eine grössere Reihe reiner, unreiner und gemischter Lösungsmittel untersucht. Die erhaltenen Zahlen können kein allgemeines Interesse beanspruchen. *R. Abegg.*

---

20. Beziehungen zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung in Salzlösungen von P. Massoulier (Compt. rend. **130,** 773—775. 1900). Eine $^1/_{40}$-molare Lösung von $CuSO_4$ wurde bei 0° auf ihren

elektrischen Widerstand geprüft und ebenso nach Zusatz von $^1/_8$ und von $^2/_8$ Vol. Glycerin. Es ergab sich für den Widerstand und die innere Reibung:

	Widerstand	innere Reibung
ohne Glycerin	100	100
$^1/_8$ „	140	153
$^2/_8$ „	205	243

Bei 15° ergab eine $^1/_{15}$-molare $CuSO_4$-Lösung analog:

ohne Glycerin	100	100
$^1/_{48}$ „	104	105
$^1/_{24}$ „	111	114
$^1/_{12}$ „	126	132
$^1/_6$ „	161	160
$^1/_3$ „	289	298

Die auffallende Proportionalität beider Grössen in letzterer Reihe erlaubt jedoch keine allgemeineren Schlüsse, da sie in ersterer fehlt, und zudem erst die Beeinflussung der Dissociation des Elektrolyten erforscht werden müsste, wofür der hier angewandte Elektrolyt, wie der Zusatz, ein recht ungünstig gewähltes Beispiel ist. *R. Abegg.*

---

21. **Über ein Thermometer von Quarz für hohe Temperaturen** von A. Dufour (Compt. rend. **130,** 775—776. 1900). Dem Verf. ist es gelungen, im Knallgasgebläse aus Quarz Thermometerrohre herzustellen. Eines derselben wurde mit geschmolzenem Zinn gefüllt und erlaubte Temperaturmessungen von 240—580°. Zinn erscheint vorzüglich geeignet zu diesem Zwecke. Es wird beabsichtigt, auch Spektralröhren aus Quarz herzustellen. *R. Abegg.*

---

22. **Chemische Reaktionen, die in einer Lösung verlaufen; Dampfspannung des Lösungsmittels** von A. Ponsot (Compt. rend. **130,** 782—785. 1900). Theoretische Erwägungen, die sich im Auszug nicht wohl wiedergeben lassen, führen Verf. zu folgenden Schlüssen:

Wenn freiwillig verlaufende unvollständige Reaktionen isotherm und bei konstantem Druck sich zwischen gelösten oder gemischten Stoffen abspielen und ein homogenes oder heterogenes System variieren, so 1. steigt der Dampfdruck des Lösungsmittels bis zu einem Maximum, wenn dasselbe an der Reaktion nicht beteiligt ist, 2. steigt der Dampfdruck eines der reagierenden Stoffe bis zu einem Maximum, wenn er bei der Reaktion entsteht und umgekehrt. Dass Schluss 1 nicht richtig sein kann, ergiebt die einfache Folgerung, dass dann eine Reaktion, die eine Verminderung der Molekelzahl, wodurch der Dampfdruck der Lösung steigt, bedingt, immer bis zu Ende verlaufen müsste. Schluss 2 führt ersichtlich zu analogen Unrichtigkeiten. *R. Abegg.*

---

23. **Begrenzte chemische Reaktion in homogenen Systemen, Modulgesetze** von A. Ponsot (Compt. rend. **130,** 829—832. 1900). Die theoretischen Ausführungen des Verf. sind vielleicht wegen ihrer knappen Fassung dem Ref. unverständlich geblieben, da u. a. für ein homogenes System der Satz abgeleitet wird, dass sein „Gleichgewicht unabhängig vom Druck und von der Gegenwart fremder

Körper" sei. Im zweiten Teil, der auf ersterem basiert, wird versucht, die Additivitätsgesetze der Salzlösungen (Modulgesetze) unabhängig von der Dissociationstheorie, daher als nichts für dieselbe beweisend, abzuleiten. *R. Abegg.*

---

24. Über einen neuen gasförmigen Stoff: Schwefelperfluorid SF_6 von H. Moissan und P. Lebeau (Compt. rend. **130,** 865—871. 1900). Schwefel verbrennt in Fluor unter Erzeugung zweier Gase, von denen das fluorreichste als SF_6 erkannt wurde. Das Gas zeichnet sich durch eine auffallende chemische Inaktivität aus, greift weder Wasser, noch Alkalien, noch Quecksilber an und ist auch durch Induktorienfunken nur langsam zerlegbar. In einer späteren Abhandlung (ibid. S. 984—988) wird die Dampfdichte der Formel SF_6 entsprechend zu 5·03 gefunden. *R. Abegg.*

---

25. Über die Eigenschaft gewisser Stoffe, ihre Phosphoreseenz durch die Wärme zu verlieren und sie durch Abkühlen wiederzuerhalten von G. Le Bon (Compt. rend. **130,** 891—894. 1900). Bei dreien von vier Proben Radiumbaryumbromid (de Haën) verschwand die (nicht durch Licht angeregte) Phosphorescenz immer sofort nach dem Erhitzen auf 200°, um beim Erkalten jedesmal die Leuchtkraft völlig wiederzuerlangen. Die vierte kaum phosphorescierende Probe leuchtete beim Erhitzen auf 200° kurz auf, erlosch dann und erlangte erst durch mehrtägige Ruhe im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur die Fähigkeit wieder, durch Erhitzen aufzuleuchten; durch die Abkühlung allein trat keine Phosphorescenz ein. Ähnliches zeigt Chininsulfat, es wird beim Erhitzen kurze Zeit phosphorescierend, ebenso beim Erkalten, nämlich während des Stadiums der Krystallwasserabgabe und -aufnahme, die als Grund dafür angeführt wird. Während der Phosphorescenz, aber nicht sonst, besitzt das Chininsulfat auch die Fähigkeit, elektrische Ladung zu zerstreuen. Die meisten dieser Beobachtungen werden von P. Curie (Compt. rend. **130,** 1072) als nicht neu, sondern bereits von Giesel, Becquerel, Frau Curie und ihm selbst gemacht nachgewiesen. *R. Abegg.*

---

26. Über ein neues radioaktives Element, das Aktinium von A. Debierne (Compt. rend. **130,** 906—908. 1900). Ein neues, von Radium und Polonium chemisch verschiedenes Element, das Aktinium, welches vom Verf. in der Pechblende entdeckt ist (**33,** 504), wird chemisch als Begleiter des Titans und namentlich des Thoriums konstatiert. *R. Abegg.*

---

27. Einwirkung von Wasserstoff auf Antimonsulfid von H. Pélabon (Compt. rend. **130,** 911—914. 1900). Das Studium des Gleichgewichts:

$$Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftarrows 2Sb + 3H_2S$$

ergiebt bei Temperaturen unterhalb des Sulfidschmelzpunkts die theoretisch notwendige Unabhängigkeit des Verhältnisses $\varrho = H_2S : (H_2 + H_2S)$ bei konstanter Temperatur. Die Versuche wurden in Einschlussröhren angestellt, die auf die Versuchstemperatur längere Zeit erhitzt und dann plötzlich abgekühlt wurden.

Es ergab sich bei 440° (notwendige Reaktionsdauer 30 Stunden):

Anfangsdruck des H_2:	759	761	763	387	198
ϱ in %	43·05	43·2	42·98	43·6	43·3;

von verschiedenen Überschüssen metallischem Antimons, dessen aktive Masse ja konstant ist, fanden sich die ϱ-Werte unabhängig und bei 440° gleich obigem Wert. Oberhalb des Sulfidschmelzpunkts lösen sich Sulfid und Metall gegenseitig und besitzen daher variable aktive Massen, so dass der ϱ-Wert von der Quantität der eingebrachten Sulfidmenge abhängt, was Versuche bei 610° ebenfalls bestätigen. Ein Spezialfall ist hierbei der, dass Antimon im Überschuss, also in der Schmelze gesättigt, vorhanden ist; dann wird wiederum ϱ nur eine Funktion der Temperatur; dies zeigen folgende Versuche bei 625°:

Sb	Sb_2S_3	ϱ
0·1	0·1	57·02%
0·1	0·5	56·91
0·5	0·1	56·92
0·05	0·5	56·85

Die entsprechenden ϱ-Werte sind für 610° 56·01, 555° 51·8, 510° 48·6. Die Tabelle zeigt, dass Sb in Sb_2S_3 nur sehr wenig löslich sein kann. Das Ansteigen der ϱ-Werte mit der Temperatur steht thermodynamisch im Einklang damit, dass die Zersetzung des Sb_2S_3 endothermisch ist. Bei Herstellung der Gleichgewichte aus Sb und H_2S ergeben sich etwas kleinere, als obige ϱ-Werte, was auf eine Löslichkeit des Sulfids im geschmolzenen Antimon zurückgeführt wird.

R. Abegg.

---

28. Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion von Ch. Touren (Compt. rend. **130,** 908—911. 1900). Es wird die Löslichkeit von Kaliumnitrat in verschieden konzentrierter Kaliumchlorid- und -bromidlösung untersucht, und es findet sich entsprechend dem Nernstschen Prinzip die Löslichkeit des KNO_3 abnehmend mit steigender Konzentration des anderen K-Salzes, und zwar für äquivalente Mengen der letzteren genau im gleichen Masse. Die Bestimmungen sind bei 14·5° und bei 25·2° ausgeführt; die letzteren ergaben in Mol pro Liter Lösung):

Zusatz:	0	*KCl* 0·26	*KBr* 0·38	*KCl* 0·66	*KBr* 0·93	*KCl* 1·35	*KBr* 1·37	*KCl* 2·08	*KBr* 2·08	*KCl* 2·78	*KBr* 2·87	*KCl* 3·04	*KBr* 3·55
KNO_3-Löslichkeit:	3·217	3·086	3·026	2·853	2·689	2·510	2·492	2·218	2·216	2·015	1·958	1·946	1·807

Für die Löslichkeitsbeeinflussung des Kaliumchlorids und -bromids durch variierende Zusätze von Nitrat ergaben sich bei 25·2°:

KNO_3-Zusatz:	0	0·136	0·318	0·902	1·212	1·397	1·805	Mol pro Liter
KCl-Löslichkeit:	*4·18*	*4·11*	*4·07*	*3·93*	*3·85*	*3·81*	*3·70*	
KNO_3-Zusatz:	0	0·131	0·527	0·721	1·09	1·170	1·504	
KBr-Löslichkeit:	*4·761*	*4·72*	*4·61*	*4·54*	*4·475*	*4·44*	*4·375*	

Letztere Zahlen lassen auch für die KNO_3-Zusätze die gleiche relative Löslichkeitserniedrigung von *KCl* und *KBr* erkennen. Für eine quantitative Untersuchung dieser Systeme nach der Nernstschen Theorie fehlt die Kenntnis der Dissociationsverhältnisse in so konzentrierten Lösungen zumal von Elektrolyten, für die die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes bisher (siehe jedoch **33,** 545) noch nicht konstatierbar war. Die gute qualitative Bestätigung der

Nernstschen Sätze lässt aber vermuten, dass die Lösungstheorien sich auch für konzentrierte Lösungen und starke Elektrolyte als anwendbar erweisen werden.

R. Abegg.

---

29. Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion von Ch. Touren (Compt. rend. **130,** 1252—1254. 1900). Bei 25·2° wurde gefunden (siehe voriges Ref.):

Zusatz von *KBr*:	0	0·49	0·85	1·31	1·78	2·25	2·69	Mol pro Liter
Löslichkeit von *KCl*:	*4·18*	*3·85*	*3·58*	*3·19*	*2·91*	*2·58*	*2·33*	

Zusatz *KBr*:	0	0·67	0·81	1·35	1·48	1·61	1·70	2·46	3·775	Mol pro Liter
Löslichkeit von *KCl*:	*4·761*	*4·22*	*4·15*	*3·70*	*3·54*	*3·42*	*3·34*	*2·50*	*0·525*	

Die Anfänge beider Kurven ergaben wiederum gleiche relative Löslichkeitserhöhung, doch gehen dieselben kontinuierlich in einander über, woraus gefolgert wird, dass kein Fall einer doppelten Sättigung erreicht wird, sondern infolge isomorpher Mischung nur eine feste Phase den Bodenkörper bildet; dies wird auch durch Untersuchung des Bodenkörpers bestätigt. *R. Abegg.*

---

30. Über die Hydrate des Baryumperoxyds (Compt. rend. **130,** 834—837. 1900) und **Bildungswärme des hydratischen und anhydrischen Strontiumbioxyds** von de Forcrand (Compt. rend. **130,** 1017—1019. 1900).

BaO (fest) $+ O$ (Gas) $= BaO_2$ (fest) $+ 12{\cdot}10$ Kal.

BaO_2 (fest) $+ 10\,H_2O$ (flüss.) $= BaO_2\,10\,H_2O$ (fest) $+ 18{\cdot}20$ Kal.

SrO (fest) $+ O$ (Gas) $= SrO_2$ (fest) $+ 10{\cdot}875$ Kal.

SrO_2 (fest) $+ 9\,H_2O$ (flüss.) $= SrO_2\,9\,H_2O + 20{\cdot}48$ Kal.

Die Hydratationsstufen sind jedoch unsicher bestimmt. *R. Abegg.*

---

31. Elektrolytische Bleibestimmung im Sulfat und Chromat von C. Marie (Compt. rend. **130,** 1032—1033. 1900). Das Blei soll in bekannter Weise als Superoxyd aus salpetersaurer Lösung gefällt werden. Die Unlöslichkeit des Sulfats und Chromats in der richtigen Quantität Salpetersäure scheint dies zu verhindern, doch lässt sich durch Zusatz von festem Ammoniumnitrat, wie Verf. findet, Lösung erzielen. *R. Abegg.*

---

32. Über die Verbrennungswärme einiger sehr flüchtiger Flüssigkeiten von Berthelot und Delépine (Compt. rend. **130,** 1045—1049. 1900). Die bisher vorgeschlagenen Kunstgriffe zur vollständigen Verbrennung sehr flüchtiger Flüssigkeiten in der Bombe haben sich als unzureichend erwiesen. Es wird mit gutem Erfolg folgender Weg eingeschlagen: Die Flüssigkeit wird in ein Glasrohr eingeschmolzen in die Bombe gebracht, an die Wand des Glasrohrs eine gewogene kleine Menge (0·03 g) Kampfer gebracht. Dieser wird mit einem Docht von Schiessbaumwolle versehen, welcher seinerseits durch den Platindraht der Bombe entzündbar ist. Nach Füllung und Verschluss der Bombe wird so zunächst der Kampfer entzündet, der das Springen des Glasrohrs und die prompte Verbrennung seines Inhaltes verursacht.

Es wurden so folgende Verbrennungswärmen V bei konstantem Volum und Bildungswärmen (aus Diamant, H_2-Gas und O_2-Gas) gefunden:

Acetaldehyd	V	278·86 Kal.	B (flüss.)	+ 47·45;	(Gas)	41·45 Kal.
Methylal	V	461·9 „	B „	+ 96·4		
Methylformiat	V	233·2 „	B „	+ 93·4	„	86·5 „
Äthylformiat	V	391·4 „	B „	+ 98·2	„	90·8 „
Propylaldehyd	V	433·8 „	B „	+ 55·55		
Aceton	V	426·3 „	B „	+ 63	„	55·5 „

Für die Reduktion von Aldehyden zu den zugehörigen Alkoholen ergiebt sich die Wärmetönung zu etwa + 19 Kal. (schwankend zwischen 15 und 23 Kal.).

R. Abegg.

---

33. **Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen** von Berthelot (Compt. rend. **130,** 1094—1101. 1900). Es fanden sich die Verbrennungswärmen V (bei konstantem Volum) und die Bildungswärmen B aus Diamant und festem Jod):

Methyljodid CH_3J	$V = 196·1$ Kal;	$B = + 1·3$ Kal.
Methylenjodid CH_2J_2	$V = 178·1$ „	$B = - 14·9$ „
Jodoform CHJ_3	$V = 161·8$ „	$B = - 33·1$ „

Daraus folgt für die Methanreihe als Substitutionswärme von festem Jod gegen gasförmigen H für die Stoffe in ihrem gewöhnlichen Aggregatzustand ca. − 17·6 Cal.:

Äthyljodid, C_2H_5J	$V = 355·4$ Kal.;	$B = + 5·12$ (flüss.); $- 25$ (Glas) Kal.
Propyljodid, C_3H_7J	$V = 512·3$ „	$B = + 10·2$ „
Isopropyljodid, C_3H_7J	$V = 507·4$ „	$B = + 15·0$ „
Allyljodid, C_3H_5J	$V = 476·85$ „	$B = - 22·9$ „
Jodbenzol, C_6H_5J	$V = 770·0$ „	$B = - 32·3$ „
o-Jodbenzoësäure, $C_7H_5JO_2$	$V = 769·4$ „	$B = + 63·1$ (fest)
Jodsalicylsäure, $C_7H_5JO_3$	$V = 706·5$ „	$B = + 126·3$ „
Dijodsalicylsäure, $C_7H_4J_2O_3$	$V = 700·2$ „	$B = + 98·3$ „
Äthylenjodid, $C_2H_4J_2$	$V = 324·3$ „	$B = + 1·7$ „
Perjodäthylen, C_2J_4	$V = 261·6$ „	$B = - 73·0$ „
Tetrajodpyrrol (Jodol) C_4HJ_4N	$V = 503·3$ „	$B = - 91·4$ „

Die Jodsubstitutionswärmen sind ziemlich verschiedener Grösse, jedoch stets negativ; auch nehmen die Bildungswärmen der Chloride, Bromide, Jodide stets in dieser Reihenfolge ab.

R. Abegg.

---

34. **Über die Dielektrizitätskonstante und die Dispersion des Eises für elektromagnetische Strahlung** von C. Gutton (Compt. rend. **130,** 1119—1121. 1900). Es ergaben sich durch Messung der Verzögerung von durch grosse Eisstücke geschickten elektrischen Wellen folgende elektrische Brechungsindizes n und Dielektrizitätskonstanten n^2 für die Wellenlänge λ in Metern:

λ	n	n^2
0·14	1·76	3·10
0·48	1·72	2·95
2·80	1·65	2·72
7·50	1·60	2·56
20·88	1·50	2·25

Die Ergebnisse für n^2 stimmen gut mit den Messungen von Harms (Wied. Ann. **65**, 231. Ref. **27**, 676) überein. *R. Abegg.*

---

35. Neuer Indikator für die Acidimetrie. Seine Anwendung zur Bestimmung der Borsäure von J. Wolf (Compt. rend. **130**, 1128—1131. 1900). Die starken Säuren lassen sich mit Natriumferrisalicylat als Indikator titrieren, auch bei Gegenwart von Borsäure, welche nicht darauf reagiert, so dass man zuerst mit Salicylat die starken Säuren, dann mit Phenolphtaleïn und Glycerinzusatz die Borsäure bestimmen kann. *R. Abegg.*

---

36. Über die Verbindungen der Metalljodide mit Schwefligsäureanhydrid von E. Péchard (Compt. rend. **130**, 1188—1190. 1900). Kaliumjodid absorbiert sowohl fest wie in wässeriger Lösung erhebliche Mengen von SO_2 unter Gelbfärbung. Die Reaktionen zeigen, dass kein freies Jod in der Lösung vorhanden ist. Die feste Verbindung von KJ und SO_2 zeigt eine Dissociationsspannung von SO_2, welche bei:

0°	10°	20°	30°
60	93	146	238 cm Hg beträgt.

st man KJ bei $-20°$ in einem Überschuss von flüssiger SO_2 und lässt den Überschuss bei 0° abdampfen, so hinterbleibt eine Verbindung von der Zusammensetzung $KJSO_2$. *Na-*, NH_4-, *Ba-*, *Ca-*, *Ag-* und *H*-Jodid ergeben analoge SO_2-Verbindungen. Aus der Farbe der wässerigen Lösung geht hervor, dass ein neues Anion gebildet wird, welches nach Abegg-Bodländer (**32**, 182) mit grösster Wahrscheinlichkeit als das durch den Neutralteil SO_2 verstärkte Einzelion J', also als komplexes Anion $[SO_2.J]'$ aufzufassen sein wird. *R. Abegg.*

---

37. Über die Hydrate des Calciumperoxyds von de Forcrand (Compt. rend. **130**, 1308—1311 und 1388—1391. 1900). CaO_2 (fest) + O (Gas) = CaO_2 (fest) + 5·43 Kal.; $CaO_2 + 2H_2O$ = + 6·82 Kal.; $CaO_2.2H_2O + 6H_2O$ = + 17·85 Kal. *R. Abegg.*

---

38. Über einen bemerkenswerten Punkt in Beziehung zu dem Joule-Kelvinschen Phänomen von D. Berthelot (Compt. rend. **130**, 1379—1381. 1900). Analytische Diskussion der van der Waalsschen Gleichung im Anschluss an die vorhergehenden Arbeiten des Verf., die sich insbesondere auf die Inflexionspunkte der Funktion $\frac{pv}{T}$ (variiert nach T) beziehen und keinen kurzen Auszug gestatten. *R. Abegg.*

---

39. Verbindungen von Lithiumbromid mit Ammoniakgas von J. Bonnefoi (Compt. rend. **130**, 1394—1397. 1900). Die Verbindungswärme $LiBr + NH_3$ findet sich (als Differenz der Lösungswärmen von Komponenten und Verbindung) zu + 13·29 Kal. Aus den Dissociationsspannungen für + 95·5° = 730 mm und + 97·5° = 806 mm ergiebt die Clausius-Clapeyronsche Formel die Verbindungswärme in bester Übereinstimmung zu 13·38 Kal. Analoge Bestimmungen werden für die Verbindungen von $LiBr$ mit 2, 3 und $4NH_3$ ausgeführt, sie ergeben die NH_3-Tensionen:

			Bindungswärme der letzten HN_3-Molekel berechnet	gefunden
$LiBr\,2\,NH_3$	85°	665 mm	12·45	12·64
	90°	847		
$LiBr\,3\,NH_3$	67°	636	11·51	11·53
	71·8°	804		
$LiBr\,4\,NH_3$	56°	681	10·57	10·64
	58·3°	760		

Die Werte $\frac{Q}{T}$ (Ammoniakbindungswärme: absolute Temperatur) ergeben sich zu 0·036, 0·034, 0·033, 0·032, also nahe konstant und übereinstimmend mit der Matignonschen Regel (siehe **29**, 739). *R. Abegg.*

---

40. Darstellung, Eigenschaften und Analyse des Thionylfluorids von H. Moissan und P. Lebeau (Compt. rend. **130**, 1436—1442. 1900). Aus Thionylchlorid entsteht durch Einwirkung von Fluor oder von Arsentrifluorid das gasförmige Thionylfluorid SOF_2. Es besitzt die dieser Formel entsprechende Dampfdichte 2·97, sein Siedepunkt liegt bei etwa —32°. Es ist löslich in Arsentrichlorid, Äther, Terpentinöl, Benzin. Wasser zersetzt das Gas langsam nach der Gleichung: $SOF_2 + H_2O = SO_2 + 2\,HF$. *R. Abegg.*

---

41. Über die Gesetze der spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten von E. H. Amagat (Compt. rend. **130**, 1443—1447. 1900). Die spezifischen Wärmen bei hohen Drucken sind experimentell fast unzugänglich. Verf. benutzt zur Berechnung aus bekannten spezifischen Wärmen die thermodynamische Beziehung:

$$\frac{dc_p}{dp} = -AT\frac{d^2v}{dT^2}.$$

Es werden die Werte $\frac{d^2v}{dT^2}$ als Funktionen von p graphisch nach den Messungen des Verf. ausgewertet; das Diagramm zeigt, dass die Isothermen aus zwei Teilen mit Ordinaten von entgegengesetztem Vorzeichen bestehen und oberhalb der kritischen Temperatur kontinuierliche Kurven bilden, unterhalb diskontinuierliche.

Bezeichnet man $\frac{d^2v}{dT^2} = \varphi(p)$, so ist die Differenz einer gesuchten und einer bekannten spezifischen Wärme:

$$c_{p_1} - c_{p_0} = AT\int_{p_0}^{p_1}\varphi(p)\,dp.$$

So ergiebt sich, dass c mit dem Druck, besonders bei niederen Temperaturen zunächst rapide wächst, später langsamer, bis zu einem Maximum, welches dem Durchschnittspunkt der $\varphi(p)$-Kurve mit der p-Axe entspricht, um darauf schnell und schliesslich langsam wieder abzunehmen bis zu nahe dem Werte für den Druck 0. Der Maximumwert von c_p wächst mit steigender Temperatur. Ferner wird aus den thermodynamischen Gleichungen für die Verdampfungswärme mittels der spezifischen Volumina für Dampf und Flüssigkeit die Variation von c_p mit dem Aggregatzustand berechnet. Wenn U die Differenz der spezifischen Volumina bedeutet, so ist die hierfür mitgeteilte Formel:

$$c_p - c'_p = AT\left\{U\frac{d^2p}{dT^2} + \frac{dp}{dT}\left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_p + \frac{dp}{dT}\frac{\partial U}{\partial T}\right\}.$$ *R. Abegg.*

---

42. Über ein Lithiumperoxyd von de Forcrand (Compt. rend. **130**, 1465—1468. 1900).

Li_2O(fest) + O(Gas) = Li_2O_2(fest) + 3·64 Kal.; $Li_2 + O_2 = Li_2O_2 + 151·2$ Kal

R. Abegg.

---

43. Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride von G. Oddo und E. Serra (Gazz. chim. ital. **29**, (II), 318—329. 1899) und von G. Oddo (ibid. 330—343). Die Molekulargewichtsbestimmungen einer grösseren Reihe von anorganischen Chloriden hat sehr auffällige Resultate bezüglich ihrer Konstitution in den gefrierenden und siedenden Lösungsmitteln ergeben. Es seien zunächst die Ergebnisse mitgeteilt, bei welchen für die Lösungsmittel:

	CCl_4	C_6H_6	CS_2	$CHCl_3$	$(C_2H_5)_2O$	C_2H_5OH
die Siedekonstanten:	52·6	26·7	23·7	36·6	21·1	11·5

benutzt wurden:

$POCl_3$ (153·5) ergab in CCl_4 und C_6H_6 beim Siedepunkt das doppelte Molekulargewicht (M. G.), in CS_2 etwa 230, in $CHCl_3$ und $C_4H_{10}O$ das normale M. G., während aus der Gefrierpunktsdepression in C_6H_6 ebenfalls das einfache M. G. folgt.

$SOCl_2$ (119) in $CHCl_3$ (sied.) doppeltes M. G., in C_6H_6 (frier.) normales M. G.

$POBr_3$ (287) in CCl_4 (sied.) normal, in C_6H_6 (sied.) etwa 340, in C_6H_6 (frier.) normal.

$PSCl_3$ (169·5) (sied.): in CCl_4 209, in C_6H_6 ca. 240; (frier.); in C_6H_6 normal.

S_2Cl_2 (135) (sied.): in CCl_4 ca. 170, in C_6H_6 ca. 185.

CrO_2Cl_2 (155·5) (sied.): in CCl_4 ca. 235, in C_6H_6 440—530; (frier.) in C_6H_6 normal.

SO_2Cl_2 (135) (frier.) in C_6H_6 normal.

Die Siedepunktsbestimmungen wurden zur Berechnung des M. G. so verwertet, als seien die Stoffe nicht flüchtig; der so gemachte Fehler, der noch ermittelt werden soll, wird als gering veranschlagt.

In der zweiten Abhandlung werden die Umsetzungsprodukte einiger der obigen Stoffe, besonders mit Wasser, untersucht; von den Produkten wurden folgende auf ihren Molekularzustand geprüft:

$P_2O_2Cl_4$ (251) in sied. C_6H_6 normal.

$POCl_2NHC_6H_5$ (210) Phosphoroxychloridanilid in sied. und frier. C_6H_6 normal, mit steigender Konzentration sich polymerisierend.

$POCl(NHC_6H_5)_2$ (266·5) Dianilid ergab in sied. C_2H_5OH normales, mit steigender Konzentration, resp. längerer Siededauer infolge Reaktion abnehmendes M. G. Das Trianilid ergab analog das normale M. G. 323 in sied. C_2H_5OH.

$PO(OC_6H_5)_3$ (326) Triphenylorthophosphat und $POCl_2OC_6H_5$ (211) ergaben in sied. C_6H_6 normales M. G. *R. Abegg.*

---

44. Über das Molekulargewicht einiger Elemente und einiger ihrer Derivate von G. Oddo und E. Serra (Gazz. chim. ital. **29**, (II) 343—353. 1899). Da die verschiedenen Molekulargewichtsbestimmungen des Jods bei verschiedenen Beobachtern ziemlich abweichende Werte ergaben, werden neue Bestimmungen angestellt, bei welchen ebenfalls, anders als bei Beckmann (**27**, 107), auf die Flüchtigkeit des Jods ausdrücklich keine Rücksicht genommen wird. Auf die Reinheit der Lösungsmittel wurde besonderes Gewicht gelegt. Es ergab sich in CCl_4 (sied.) M. G. = ca. 385, in CS_2 ca. 240, in C_6H_6 (sied.) ca. 276, in C_2H_5OH von 265—327

($J_2 = 253$); die Bestimmungen in Benzol und Alkohol weichen stark von den Beckmannschen ab.

Schwefel ergab in sied. CCl_4 nahe der Formel S_8 (256) entsprechende Werte. PCl_5 (208·5) zeigte in sied. CCl_4 normales M. G.

Jodmono- und trichlorid erniedrigen den Siedepunkt von CCl_4, was aus der Leichtflüchtigkeit des JCl_3 erklärt wird, welches auch durch Dissociation aus dem Monochlorid entsteht. *R. Abegg.*

---

45. Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen von ähnlicher Konstitution wie ihr Lösungsmittel von F. Garelli und F. Calzolari (Gazz. chim. ital. **29**, II, 357—375. 1899). An dem Studium des kryoskopischen Verhaltens folgender Systeme wird gezeigt, dass ausser den Substitutionsunterschieden, welche die Bildung fester Lösungen ermöglichen, auch die Stellung des betreffenden Substituenten in der Molekel von solchem Einfluss ist, dass feste Lösungen dort ausbleiben, wo sie nach der blossen Substitutionsverschiedenheit zu erwarten sind:

1. *p*-Oxy- und *p*-Amidoazobenzol in Azobenzol,
2. *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol und -Nitroanilin in Nitrobenzol,
3. Dinitro (2·4) -phenol und -anilin in *m*-Dinitrobenzol,
4. *p*-Oxy- und *p*-Amidoacetophenon in Acetophenon,
5. *p*-Oxybenzophenon in Benzophenon,
6. *p*-Xylidin in *p*-Xylol,
7. Triphenylkarbinol in Triphenylmethan,
8. Glykolsäure in Essigsäure.

Namentlich bei den drei Nitrophenolen (2.) zeigt sich ein auffallender Unterschied im Grad der Bildung fester Lösungen mit dem Nitrobenzol. *R. Abegg.*

---

46. Über das Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen von A. Chilesotti (Gazz. chim. ital. **30**, I, 149—169. 1900). Aus ihren Lösungen in Benzol wurden für H_α-Licht folgende Molekularbrechungsvermögen beobachtet:

	$(n-1)M.v$		$\frac{n^2-1}{n^2+2}M.v$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
Dibenzyl	103·83	102·60	59·59	59·96
Stilben	115·43	102·40	65·44	59·66
Tolan	111·70	99·64	62·07	58·02
Anthracen	109·34	97·40	61·15	55·80
Phenanthren	110·70	99·80	61·59	57·58
Reten	145·12	130·2	80·64	75·82
Fluoren	98·30	92·40	55·28	53·32

Als Atomrefraktionen wurden für die berechneten Werte angenommen:

	C	*H*	Doppelbindung
n-Formel:	5	1·30	2·40
n^2-Formel:	2·48	1·04	1·78

Die berechneten Werte zeigen, dass ihre Grundlage für die untersuchten Substanzen nicht brauchbar ist; dagegen findet sich, wenn man statt der Doppel-

bindungen Zentralbindungen annimmt, und für jede derselben den Wert 1·46 in die n-Formel, resp. 0·895 in die n^2-Formel einführt, eine gute Darstellung der beobachteten Refraktionsverhältnisse. *R. Abegg.*

---

47. **Über die Stärke einiger Oxysulfonsäuren** von F. Cojazzi (Gazz. chim. ital **30**, I, 187—188. 1900). Die Oxymethyl-, Oxyäthyl- und Oxyisoamylsulfonsäuren sind, wie zu erwarten, sehr starke einbasische Säuren, bei denen μ_{256}/μ_{∞} bereits etwa 0·97 beträgt. Ihre Methylacetatkatalysierungskonstanten sind um ein geringes (Grössenordnung 1 %) kleiner als die der entsprechenden *OH*-freien Säuren. *R. Abegg.*

---

48. **Über einige noch nicht beobachtete Linien im ultraroten Argonspektrum** von R. Nasini, F. Anderlini und R. Salvadori (Gazz. chim. ital. **30**, I, 189—191. 1900). Argon, wie es einer Vesuvfumarole entstammte, wurde auf cyaninsensibilisierter Platte spektrographiert und zeigte im Ultrarot die noch unbekannten Linien $\lambda = 798{\cdot}0$; 803·0; 814·0; 832·0; 845·0; 857·5 $\mu\mu$ ausser den bereits beobachteten. *R. Abegg.*

---

49. **Über die Angriffsgeschwindigkeit der Säuren in organischen Lösungsmitteln** von M. Geiger (Gazz. chim. ital. **30**, I, 225—233. 1900). Marmor von konstanter Oberfläche wird von methylalkoholischer Salzsäure etwa 40 mal so langsam als von wässeriger angegriffen; den Einfluss der Konzentration der *HCl* auf die Geschwindigkeit der CO_2-Entwickelung in methylischer Lösung zeigt folgende Reihe:

Konzentration:	1	2	3	8	12	16	20
Geschwindigkeit:	0·27	0·37	0·49	0·61	0·68	0·78	0·75

Das Maximum, sowie das verzögerte Ansteigen der Wirkung bei wachsender Konzentration lässt sich durch einen erheblichen Rückgang der Ionisation erklären. Es wird ferner mitgeteilt, dass der äussere Druck einen sehr grossen Einfluss ausübe, indem 8 cm *Hg* über Atmosphärendruck die Reaktion ganz aufheben sollen. Äquivalente Lösungen von *HCl*, *HBr*, *HJ*, HNO_3 in Methylalkohol wirken in 2-norm. und 1-norm. Lösung nahezu gleich stark. H_2SO_4 in metallischer Lösung wirkte garnicht auf Malachit oder Na_2CO_3, während *HCl* starke CO_2-Entwickelung mit diesen Stoffen zeigte. Essigsäure und ihre Chlorsubstitutionsprodukte sind entsprechend ihrer von Carrara (**26**, 571) gefundenen geringen Dissociation in methylischer Lösung fast wirkungslos auf Marmor. Von methylischer Salzsäure wird *Zn* und *Mg* viel schneller angegriffen, als Marmor. *R. Abegg.*

---

50. **Verseifung in organischen Lösungsmitteln** von A. Cajola und Cappellini (Gazz. chim. ital. **30**, I, 233—240. 1900). Bei 25° wurde die Verseifung von $^1/_{10}$-norm. Methylacetatlösungen durch *KOH* und *NaOH* in verschiedenen Alkoholen gemessen; die Reaktion verlief bimolekular, und es ergaben sich als Konstanten:

	in n-Propyl-	i-Butyl-	i-Amylalkohol
mit *NaOH*	0·00437	0·00941	0·0117
mit *KOH*	0·00428	0·00829	0·0111

Die Verseifung geht nicht bis zum völligen Verbrauch, sondern nur etwa $^3/_4$ des Methylacetats. Es fällt auf, dass die Geschwindigkeit in der Richtung wächst, in der die Dissociation der Basen abnimmt, also entgegengesetzt dem, was zu erwarten wäre, auch scheint *NaOH* etwas wirksamer als *KOH*. In methylalkoholischer Lösung ist für verschiedene Basen in $^1/_{10}$-norm. Konzentration der Prozentsatz des zersetzbaren Methylacetats erheblich verschieden, nämlich: *NaOH* 13 %, *KOH* 26 %, $Ba(OH)_2$ 52 %, $Sr(OH)_2$ 50 %, NH_3 23 %, $N(CH_3)_4OH$ 32·5 %. Danach wirken die Erden erheblich stärker als die Alkalien, wie die Verff. schliessen; die Reaktionskonstanten lassen jedoch keine solche Verschiedenheit erkennen, sondern die Sachlage dürfte sich einfacher so erklären, dass die Alkalien schneller oder weitergehend mit dem Lösungsmittel Methylate bilden, welche jedenfalls viel geringer oder garnicht verseifend wirken. *R. Abegg.*

---

51. **Stärke einiger Säuren in Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln** von A. Morello (Gazz. chim. ital. **30**, I, 257—264. 1900). Salzsäure und die drei Chloressigsäuren wurden in wässerigen, etwa 86% Methylalkohol und etwa 70% Aceton enthaltenden Lösungen auf ihre invertierende Wirkung untersucht. Es ergaben sich die Konstanten der Reaktion erster Ordnung:

	HCl	CCl_3COOH	$CHCl_2COOH$	$CH_2ClCOOH$
in Alkohol:	0·00102	0·000136	0·000040	—
in Aceton:	0·00122	0·000121	0·000031	0·0000041

Die elektrischen Leitfähigkeiten in denselben Lösungsmitteln ergaben für μ_∞ und den Dissociationsgrad α in $^1/_{10}$-norm. Lösung:

	HCl		CCl_3COOH	
	μ_∞	α	μ_∞	α
in Alkohol:	116·7	0·52	68·6	0·24
in Aceton:	66 (?)	0·18	106·3	0·52

Es zeigt sich, dass die beiden Methoden bezüglich der Dissociation zu sehr augenfälligen Widersprüchen führen, was die Unsicherheit der bisherigen Methoden zur Erkenntnis der Dissociationsverhältnisse illustriert, eine Unsicherheit, die wie für rein wässerige (**33**, 545), so a fortiori für andere Lösungen besteht.

R. Abegg.

---

52. **Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen** von L. Ferretto (Gazz. chim. ital. **30**, I, 296—302. 1900). Nach dem Verfahren von Altschul (**11**, 577) wurden die kritischen Temperaturen ϑ folgender Stoffe:

Äthylmerkaptan, C_2H_5HS	$\vartheta = 228°$
Methylsulfid, $(CH_3)_2S$	231·2°
Äthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$	284·67°
Methyläthylsulfid, $CH_3SC_2H_5$	259·66°

direkt bestimmt und unter Voraussetzung der Mischungsregel (Pawlewski **7**, 233 aus ätherischen Lösungen:

Isoamylsulfhydrat, $C_5H_{11}SH$	320·9°
Isoamylsulfid, $(C_5H_{11})_2S$	391·25°
Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$	380·4°
Äthylbisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$	368·9°.

Aus verschieden konzentrierten Ätherlösungen ergeben sich letztere Zahlen, die das Mittel darstellen, sehr abweichend (Differenzen 5—26°), so dass die Pawlewskische Berechnung nur als sehr rohe Annäherung gelten kann, und die so erhaltenen Zahlen recht unsicher sind.

Eine andere Pawlewskische Regel, wonach bei analogen Substanzen die Differenz zwischen kritischer und gewöhnlicher Siedetemperatur gleich sein soll, stimmt merklich für die direkt bestimmten obigen Substanzen, bei denen diese Differenz 191·8—193·9° beträgt. Für die aus Lösungen bestimmten ϑ-Werte schwankt die Differenz zwischen 176 und 241°. Nach Guldberg soll das Verhältnis der absoluten kritischen und gewöhnlichen Siedetemperatur nahe 1·55 sein; die gefundenen Werte ergeben 1·51—1·62, nur bei dem besonders unsicher bestimmten Isoamylsulfid 1·38. Der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechen in mehreren Fällen nahe gleiche ϑ-Differenzen (ca. 28°), aber auch sehr abweichende (18°). Die ϑ-Werte der Merkaptane sind etwa 15° unter denen der Alkohole, die der Sulfide etwa 100° über denen der entsprechenden Äther. Für die Anfangsglieder H_2S und H_2O der homologen Reihen ist $\Delta\vartheta = 258°$, was gemäss Vernon (**9**, 512) für unvergleichbare Molekularzustände spricht. *R. Abegg.*

---

53. Über eine Erscheinung bei der Abkühlung überschmolzener Substanzen von R. Moreschini (Gazz. chim. ital. **30**, I, 339—344. 1900). Man pflegt aus vielerlei Gründen den überschmolzenen Zustand einer Substanz als die kontinuierliche Fortsetzung des flüssigen anzusehen. Der Verf. beobachtete jedoch, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit von Fettsäuregemischen, von Thymol, Anetol und Eisessig eine deutliche Unstetigkeit gerade beim Passieren des Schmelzpunktes aufwies. Die Abkühlungsgeschwindigkeit soll sich dort plötzlich verlangsamen. Die Erscheinung erinnert zu sehr an die von Rudberg (s. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 1018) beim Abkühlen von Legierungen beobachteten, um nicht die dort von Ostwald (loc. cit. S. 1024) gegebene Erklärung auch hier als zutreffend zu vermuten: ein — vielleicht sehr langsam erfolgendes und deshalb übersehenes — teilweises Erstarren der geschmolzenen Substanz würde wenigstens die Beobachtungen erklären können. Dafür spricht auch, dass gerade bei den untersuchten Gemischen der Schmelzpunkt, welcher sich nach aufgehobener Unterkühlung einstellt, meist merklich (0·15°) unter dem Punkt liegt, wo die Abkühlung sich verzögert: hier ist bereits ein so grosser Teil des sich zuerst fast abscheidenden Stoffes (Lösungsmittels) ausgefroren, dass der nachbleibende Rest eine höhere Konzentration und entsprechende Gefrierpunktserniedrigung zeigt. *R. Abegg.*

Bücherschau.

Die Entwickelung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren von A. Ladenburg. Stuttgart, F. Enke. 1800. Preis M. 1.20.

Das 54 Seiten umfassende Schriftchen ist das zweite Heft des fünften Bandes der von F. Ahrens herausgegebenen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge erschienen und wird vom Verfasser als eine Fortsetzung seiner wohlbekannten „Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren"

bezeichnet. Sie giebt gleich dieser ein zusammenfassendes Bild der wissenschaftlichen Entwickelung der Chemie in der angegebenen Zeit, das durch die erhebliche Anzahl von Hinweisen auf die wichtigsten Arbeiten gleichzeitig eine Anleitung zu geregelter Lektüre für den werdenden Chemiker bildet.

Für die näheren Fachgenossen wird es erfreulich sein, die Anerkennung zu erfahren, welche der vorwiegend in der organischen Chemie thätige Verfasser der Entwickelung der allgemeinen und physikalischen Chemie zollt, in der er geradezu das charakteristische Kennzeichen des geschilderten Zeitraumes sieht. Demgemäss nimmt auch die Darstellung ihrer Fortschritte den breitesten Raum ein. In der organischen Chemie findet der Verf. in der Stereochemie den erheblichsten Fortschritt und erwartet einen solchen auf dem Gebiete der Tautomerie.

Einer Empfehlung der Schrift bedarf es bei dem Namen ihres Verfassers nicht. *W. O.*

Lehrbuch der Chemie und Mineralogie für die vierte Klasse der Realschulen von F. von Hemmelmayr und K. Brunner. 182 S. Wien und Prag, F. Tempsky. 1900. Preis 1 K. 90 H.

Von den zahllosen Lehrbüchern der Chemie unterscheidet sich das vorliegende durch ein sehr bemerkenswertes Bestreben, den Lehrstoff in modernem Sinne, d. h. möglichst hypothesenfrei und rationell zu gestalten, und der Berichterstatter kann sich fast in jeder Beziehung mit der Art einverstanden erklären, in welcher die Verfasser die Einführung in die Chemie bewerkstelligen. Hier und da wäre vielleicht ein unmittelbarerer Anschluss an einfache Versuche möglich; an anderen Stellen könnten die fundamentalen Thatsachen der Chemie noch eindringlicher hervorgehoben werden — doch sind dies Dinge, die beim mündlichen Unterricht leicht zu bessern sind. Im ganzen darf das vorliegende Büchlein als ein sehr dankenswerter Fortschritt auf dem richtigen Wege begrüsst werden. *W. O.*

Lehrbuch der Elektrochemie von M. Le Blanc. Zweite vermehrte Auflage. VIII + 261 S. Leipzig, O. Leiner. 1900. Preis M. 6.—; geb. M. 7.25.

Mit grosser Freude meldet der Berichterstatter die Ausgabe der zweiten Auflage des vortrefflichen Lehrbuches, das vermöge seiner glücklich getroffenen Darstellungsweise und seines zuverlässigen Inhaltes sich schnell einen grossen Kreis von Freunden gewonnen hat. Nimmt es doch trotz der ziemlich mannigfaltigen Versuche, den Lehrinhalt der heutigen Elektrochemie in einem Werke mässigen Umfanges zusammenfassen, unter diesen dauernd die erste Stelle ein und wird sie voraussichtlich noch eine lange Zeit behaupten.

Die neue Auflage unterscheidet sich von der alten nur durch die Aufnahme der inzwischen erfolgten wissenschaftlichen Fortschritte, die zu keinen wesentlichen Änderungen geführt haben. Im einzelnen lässt sich an vielen Stellen die vorsichtig bessernde Hand erkennen. Sehr dankenswert ist, dass der Verfasser die glücklich gewählte Mitte zwischen Kürze und Ausführlichkeit auch in der neuen Auflage beibehalten und der naheliegenden Versuchung zur erheblichen Erweiterung seines Werkes widerstanden hat. Es ist sicher, dass es gerade in dieser seiner alten Gestalt zahlreiche neue Freunde gewinnen wird. *W. O.*

Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften. Mit Rechenbeispielen. Für Studierende und Chemiker. Von J. Biehringer. XVIII + 498 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1900. Preis M. 9.—.

Das vorliegende Buch ist ein weiterer wertvoller Beitrag zu der in neuerer Zeit so erfreulich angewachsenen Litteratur, welche einen besseren Unterricht der jungen Chemiker in den verschiedenen Gebieten der allgemeinen Chemie zum Zwecke hat, als er bisher meist erreicht worden ist. Diese langjährige Vernachlässigung, auf welche in letzter Zeit von sehr verschiedenen Seiten hingewiesen wurde, rührt von der einseitigen Bevorzugung der organischen Chemie her, welche sowohl beim theoretischen, wie beim praktischen Unterrichte vorherrschte. Bei dem grossen Reichtum dieses Gebietes und der verhältnismässig eintönigen Beschaffenheit der zur Gewinnung neuer organischer Verbindungen dienenden Operationen trat ein Bedürfnis nach wissenschaftlicher Vertiefung in die Vorgänge vom Standpunkte der allgemeinen Chemie um so weniger ein, als die zunächst vorliegenden systematischen und technischen Fragen behandelt werden konnten, ohne dass jene weiter und tiefer liegenden Probleme angegriffen zu werden brauchten.

Heute ist es an vielen Punkten anders geworden. Schon in der reinen organischen Chemie macht sich das Bedürfnis nach Fragestellungen in der angegebenen Richtung mehr und mehr geltend; kann doch das jetzt so im Vordergrunde des Interesses stehende Tautomerieproblem gar nicht anders als auf Grund der Gleichgewichts- und Phasenlehre behandelt werden. Dann aber erinnern bedeutende Umwälzungen in der anorganischen Grossindustrie daran, dass auch hier mit den neuen Waffen gekämpft und mit den neuen Mitteln gearbeitet werden muss. Schon jetzt sieht man, dass bei der Besetzung der Lehrstühle der Chemie Männer bevorzugt werden, welche Beweise von physikalisch-chemischem Können gegeben haben, und es ist kaum einem Zweifel unterworfen, dass der Fortschritt in dieser Richtung schnell und entschieden stattfinden wird.

Biehringers „Stöchiometrie" wird sich als ein sehr brauchbares Hilfsmittel in solchem Sinne erweisen. Im nahen Anschluss an die führenden Werke der allgemeinen Chemie hat der Verfasser eine sehr praktische Zusammenstellung der Gesetze und ihrer Anwendungen gegeben und die letzteren durch zahlreiche Rechenbeispiele erläutert. Insbesondere die letzteren, die fast durchgängig wirklich ausgeführten Arbeiten entnommen sind, müssen als ein sehr wertvolles Hilfsmittel für den Unterricht bezeichnet werden und sichern dem Buche eine weite Verbreitung und Anwendung.

Im einzelnen ist zunächst die Sorgfalt und Gerechtigkeit zu loben, mit welcher der Verfasser geschichtliche Fragen behandelt. Durch Heranziehung mannigfaltiger Einzelheiten aus der historischen Entwickelung der Chemie erreicht er gleichzeitig eine Belebung des Vortrages und eine Anregung des Schülers zur Benutzung der Originalabhandlungen. Über den grossen Wert einer solchen Anregung braucht ja an dieser Stelle nichts weiter gesagt zu werden.

Kleine kritische Bemerkungen sind zu verschiedenen Stellen zu machen. So ist S. 3 die mechanistische Hypothese zu vertrauensvoll und ohne die nötige Vorsicht eingeführt. Das gleiche gilt für die chemische „Anziehungskraft", die S. 8 ziemlich unmotiviert auftritt. Die Behauptung S. 22, dass der Unterschied zwischen chemischen Verbindungen und mechanischen Gemischen „in die Natur erst künst-

lich hineingebracht" sei, ist einigermassen irreführend. Das gleiche gilt von der Bemerkung S. 357, dass durch die ältere Berechnung der Zusammensetzung der Mineralwässer die Ergebnisse der quantitativen Analyse hinfällig würden. Die Ergebnisse werden nicht hinfällig, sondern nur die Form wird es, in welcher sie berechnet zu werden pflegen. Die Darstellung der krystallographischen Grundgesetze S. 382 muss im Sinne der neueren Anschauungen (in denen die Hemiëdrie keine Rolle spielt) umgearbeitet werden.

Diese kleinen Anstände sollen nur als ein Zeichen des Interesses dienen, das der Berichterstatter an dem sehr nützlichen Buche genommen hat; sie lassen sich ersichtlicherweise leicht bei künftigen Auflagen ausmerzen. Es darf darauf gerechnet werden, dass sich hierzu nach nicht allzulanger Zeit Gelegenheit bieten wird. *W. O.*

Lehrbuch der Physik von P. Münch. 11. Auflage, nach den preussischen Lehrplänen von 1892 in zwei Teilen bearbeitet von H. Lüdtke. Zweiter Teil, ausführlicher Lehrgang. XV + 330 S. Freiburg i. B., Herdersche Verlagshandlung. 1900. Preis M. 3.—.

Ein Lehrbuch üblichen Inhaltes, das in seiner Weise klar und zweckmässig ist, an vielen Stellen aber sich als wissenschaftlich ziemlich rückständig erweist. Es unterscheidet sich nicht erheblich von den zahllosen Büchern ähnlichen Inhaltes und Zweckes. *W. O.*

Die Verflüssigung der Gase. Geschichtlich entwickelt von W. L. Hardin. Übersetzt von J. Traube. VI + 184 S. Stuttgart, F. Encke. 1900. Preis M. 6.—.

Wie aus der früher (**30**, 384) veröffentlichten Anzeige des englischen Originals hervorgeht, ist das vorliegende Büchlein keineswegs mit Eigenschaften ausgestattet, welche eine Übersetzung ins Deutsche als ein Bedürfnis erscheinen lassen oder auch nur rechtfertigen. Der Übersetzer hat den Text an einzelnen Stellen geändert, um ihn in etwas bessere Übereinstimmung mit dem zu bringen, was wünschenswert oder erforderlich ist, doch hätte der zweite Teil der Arbeit ganz umgestaltet werden müssen, um diesen Zweck wirklich zu erreichen. So steht beispielsweise in dem Buche noch immer kein Wort von dem Prinzip, auf welchem das Lindesche Verfahren eigentlich beruht, wenn auch der Übersetzer mit Recht betont, dass es eine neue Epoche in der Angelegenheit begründet hat.

Hoffentlich wird durch diese Bemerkungen ein kompetenter Schriftsteller veranlasst, den fraglichen, an sich sehr interessanten Gegenstand in wirklich wissenschaftlicher Weise monographisch zu bearbeiten. *W. O.*

Friedrich Wöhler. Ein Jugendbildnis in Briefen an Hermann von Meyer. Herausgegeben und mit Anmerkungen versehen von G. W. A. Kahlbaum. 97 S. Leipzig, J. A. Barth. 1900. Preis M. 2.40; gebunden M. 3.40.

Aus den köstlichen „Jugenderinnerungen eines alten Chemikers" ist uns Wöhler nicht nur als ein grosser Chemiker, sondern als ein deutscher Schriftsteller hohen Ranges bekannt, dessen wundervolle Frische und Anschaulichkeit der Darstellung in uns den lebhaftesten Wunsch nach weiteren Gaben hervorgerufen hatte. Die vorliegenden Jugendbriefe, deren Veröffentlichung wir dem

unermüdlichen Eifer Kahlbaums verdanken, lassen diese späteren Eigenschaften schon deutlich erkennen und geben uns ein äusserst anschauliches Bild von den chemischen Freuden und Leiden des Achtzehnjährigen. Wir fühlen mit ihm den Kummer, dass das spärliche Taschengeld immer nicht zur Anschaffung von Geräten und Chemikalien auslangen will, und teilen seine Sehnsucht nach der leider zu teuren grossen zweihalsigen Flasche; dann wieder freuen wir uns mit ihm, wenn ihm sein Lehrer Miltenberger aus Versehen eine Stufe schönen Witherit statt gemeinen Schwerspats schenkt.

Dem Herausgeber haben wir aber dankbar zu sein, dass er uns diesen Einblick in das Jugendleben unseres grossen Chemikers vermittelt hat. Stehen auch nicht Nachrichten von umgestaltenden Entdeckungen darin, so steht doch darin, wie man ein Chemiker wird, nämlich durch unausgesetztes Experimentieren. Und das ist vielleicht noch interessanter. *W. O.*

Robert Wilhelm Bunsen, ein akademisches Gedenkblatt. 41 S. Heidelberg, J. Hörning. 1900. Preis M. 1.—.

In dem vorliegenden Hefte finden sich die Reden zusammengestellt, welche bei der Beerdigung der irdischen Reste Bunsens und bei einer später stattgefundenen Trauerfeier für den grossen Forscher gehalten worden sind. Es sind dies die kurzen Ansprachen des Prorektors der Universität, Prof. Osthoff, des Dekans der naturwissenschaftlichen Fakultät, Prof. Pfitzer, des Direktors des chemischen Instituts, Prof. Curtius, und des Vertreters der Studentenschaft, A. Klingel. Diesen schliesst sich die ausführliche Gedächtnisrede an, die von Bunsens zweitem Nachfolger, Curtius, gehalten worden ist, und in welcher eine eingehende Schilderung von dem äusseren und inneren Werdegang Bunsens gegeben wird. *W. O.*

Die Proteïne von W. G. Ruppel. Heft 4 der Beiträge zur experimentellen Therapie, herausgegeben von E. Behring. XI + 207 S. Marburg, Selbstverlag von E. Behring, N. G. Elwert in Komm. 1900. Preis M. 7.—.

Die Chemie der Eiweissstoffe ist in neuerer Zeit mit Erfolg wieder in Angriff genommen worden, und es macht ganz den Eindruck, als wenn auf diesem ebenso wichtigen wie schwierigen Gebiete eine Periode erheblicher Fortschritte begonnen hätte. Daher wird ein Werk wie das vorliegende, welches einen Überblick über die bisherigen Arbeiten liefert, sehr willkommen sein. Derartige Zusammenfassungen haben meist den Erfolg, dass sie die Arbeit systematisieren und einheitlicher gestalten. Dass dann gerade durch diese Vermannigfaltigung der Forschung der zur Zeit der Abfassung vorhandene Standpunkt bald überholt wird, ist eine natürliche Folge, die durch die Herausgabe einer neuen Bearbeitung unschädlich gemacht werden kann.

Der Inhalt des vorliegenden Buches gliedert sich nach einer Einleitung über das allgemeine chemische Verhalten der Proteïne oder Eiweissstoffe und ihre Einteilung in fünf Kapitel, welche folgende Gegenstände umfassen:

1. Spezielle Besprechung der Proteïne und ihrer durch physikalisch-chemische Agenzien bewirkten Spaltungsprodukte (Albumine und Globuline, modifiziertes Eiweiss, Proteïde, Konstitution der Nukleïnbasen und ihre Beziehung zur Harnsäure, gepaarte Proteïde, die Zersetzungsprodukte der Proteïne bei tiefgehender Spaltung).

2. Umwandlungsprodukte der Proteïne, bewirkt durch den physiologischen Stoffwechsel (Das Verhalten im Organismus des Menschen und der höheren Tiere, Verhalten der Proteïne im Organismus der Pflanzen, Verhalten der Proteïne in den Mikroorganismen).

3. Umwandlungsprodukte der Proteïne, bewirkt durch Mikroorganismen (Fermentorganismen oder geformte Fermente im Gegensatz zu löslichen Fermenten oder Enzymen, die organisierten oder geformten Fermente).

4. Umwandlungsprodukte der Proteïne, bewirkt durch lösliche Fermente oder Enzyme (Allgemeine Eigenschaften der Enzyme, Einteilung. Kohlehydrate verändernde Fermente, fettspaltende oder steatolytische Fermente, Proteïne verändernde Fermente, die Zymogene. Die Proteïne unter dem Einflusse der proteolytischen Enzyme).

5. Proteïnpräparate (Nährpräparate, Fermentpräparate, therapeutische und medikamentöse Präparate).

Es ist ein weiter Kreis hochinteressanter Fragen, die der Verf. mit gutem Urteil und weitgehender Sachkenntnis behandelt hat. Sehr ausgiebige Litteraturangaben gewähren die Möglichkeit tieferen Eindringens in die behandelten Gegenstände. So wird sich das Buch nicht nur in den medizinischen Kreisen, für die es in erster Linie bestimmt ist, Anerkennung und eifrige Leser erwerben, sondern auch der Physikochemiker findet in den mitgeteilten Thatsachen zahlreiche Anregungen zur Behandlung der gestellten Probleme von seinen Gesichtspunkten aus.

Die Darstellung ist klar, wenn auch der Stil zuweilen zu wünschen übrig lässt. Auch ist eine grosse Anzahl von Druckfehlern stehen geblieben. *W. O.*

Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese der wichtigsten Pflanzenalkaloide von J. Schmidt. VIII + 232 Seite Stuttgart, F. Encke 1900. Preis M. 7.—.

Ähnlich den natürlichen Farbstoffen, über welche gleichzeitig eine Monographie erschienen ist, bilden die Alkaloide wegen ihrer praktischen Wichtigkeit eine Gruppe chemischer Verbindungen, die ursprünglich nur durch ihr Vorkommen und ihren Gebrauch zusammengehalten worden ist, deren Bestandteile sich aber mehr und mehr in den Rahmen der allgemeinen chemischen Systematik einfügen. Die hervorragende physiologische Wirkung vieler Glieder dieser Gruppe, die sie zu den wichtigsten und sichersten Medikamenten machen, hat schon früher Versuche zur Aufklärung ihrer chemischen Verhältnisse veranlasst, die auch in mehreren Fällen bereits zur Ausführung der entsprechenden Synthesen geführt haben.

Der Verf. gliedert sein Material bereits nach chemischen, nicht botanischen Gesichtspunkten, ein Zeichen für den auf diesem Gebiete bereits erreichten systematischen Einblick, und bildet die Gruppen des Pyridins (Coniin, Piperin, Nikotin), des Pyrrolidins (Atropin, Cocain) des Chinolins (Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin), des Isochinolins (Papaverin, Narcotin, Hydrastin, Narceïn, Berberin), des Morpholins und Phenanthrens (Morphin, Codeïn, Thebain) und des Purins (Caffeïn, Theobromin, Theophyllin). Die Behandlungsweise ist, wie durch die Natur des Stoffes geboten, wesentlich geschichtlich. Erfreulich berührt es, dass dem deutschen Apotheker Sertürner, dem die kapitale Entdeckung des ersten krystallisierten Alkaloids und damit der ersten organischen Base, des Morphins, gelungen

ist, diese Ehre ausdrücklich zugesprochen wird, während sonst sein Verdienst meist zu Gunsten seiner französischen Nachfolger unterdrückt wird. Es wäre bei dieser Gelegenheit von Interesse gewesen, auch etwas mehr von den sehr merkwürdigen Ansichten dieses originellen, wenn auch etwas phantastischen Forschers mitzuteilen, um endlich sein Bild in der Geschichte der Chemie festzuhalten.

Auf die Einzelheiten des Buches kann nicht eingegangen werden. Für den Physikochemiker sind darin insbesondere die Materialien von Interesse, die sich auf die Gewinnung der optisch aktiven Formen aus den synthetisch erhaltenen Racemstoffen beziehen. *W. O.*

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker von F. W. Küster. 2. Aufl. 75 S. Leipzig, Veit & Co. 1900. Preis gebunden M. 2.—.

Über die erste Auflage dieses sehr nützlichen Büchleins ist seinerzeit (**15**, 522) berichtet worden. Die neue Auflage ist im wesentlichen unverändert geblieben, nur hat der Verf., um den Zahlen der Tabellen die grösstmögliche Sicherheit zu geben, sie unabhängig von einem Mitarbeiter (A. Thiel) zum zweiten Male berechnen lassen.

Als Grundlage sind die in des Berichterstatters „Grundriss" angegebenen Verbindungsgewichte benutzt worden. Vielleicht wäre es besser gewesen, die Tabelle der deutschen chemischen Gesellschaft (die übrigens von jener nur sehr wenig abweicht) anzunehmen, da hierdurch die allgemeine Verbreitung des wertvollen Büchleins, die lebhaft zu wünschen ist, noch mehr gesichert sein würde. *W. O.*

Chemisches Hilfsbuch. Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfaktor und massanalytische Konstanten von J. P. Panaotovic. 69 S. Berlin, F. Dümmler 1900. Preis gebunden M. 2.—.

Das vorliegende Hilfsbuch verfolgt annähernd den gleichen Zweck, wie das vorstehend angezeigte, unterscheidet sich aber von ihm durch den Verzicht auf die Logarithmen und die Aufnahme einer Anzahl von Tabellen, die sich auf die Bestimmung der Kohlehydrate mittels Fehlingscher Lösung beziehen. An kritischer Anwendung des Zahlenrechnens steht es hinter jenem zurück. *W. O.*

Leitfaden der organischen Chemie für Hochschüler und zum Selbstunterricht. II. Teil: **Ringverbindungen.** 115 S. Zürich, Schulthess & Co. 1900.

Über den ersten Teil dieses kurzen Repertoriums ist bereits (**27**, 384) berichtet worden; der vorliegende zweite schliesst sich ihm entsprechend an. Etwas mehr Gewicht wäre auf die Beschreibung der Stoffe zu legen; man erhält aus der Behandlung der Chemie in diesem Buche leicht den Eindruck, als wäre die Unterbringung eines Stoffes im System die Hauptsache; wie er im übrigen aussieht und sich verhält, kommt erst lange nachher. Dies ist ein Fehler, welcher bei der angestrebten und erreichten Kürze kaum zu vermeiden war; doch wäre es entschieden ein Gewinn gewesen, wenn zu Gunsten einer besseren Veranschaulichung der angegebenen Stoffe einige Seiten mehr in das Buch gekommen wären.

Eine Merkwürdigkeit, die dem Berichterstatter als schwer erklärliche Naturerscheinung aufgefallen ist, mag noch erwähnt werden. Auf der letzten Seite

des Umschlages findet man ein „Urteil der Presse“ über das in diesem Umschlage befindliche Buch. Diese ungewöhnliche „Presse“ hat also das Buch in Händen gehabt und beurteilen können, bevor es ausgegeben und geheftet worden ist. Da leider nicht angegeben ist, wo man das Original des (ungemein anerkennend ausgefallenen) Urteils finden kann, so ist eine Aufklärung des Phänomens sehr erschwert, und man ist auf Mutmassungen angewiesen, deren Gestaltung indessen dem Leser überlassen bleiben mag. *W. O.*

Über das Ungeeignete der neuerdings für die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagenen Grundzahl 16·00 von Lassar-Cohn. 26 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1900. Preis M. —. 60.

Die in dem vorliegenden Schriftchen gegen $O = 16{\cdot}000$ vorgebrachten Gründe sind ungefähr ebenso gut, wie das Deutsch des Titels. Der Verf. hofft von der internationalen Atomgewichtskommission, dass sie 15·879 annehmen wird. Durch die inzwischen (Ber. **33**, 1847) veröffentlichten Ergebnisse der Verhandlungen der internationalen Kommission ist diese Hoffnung zu Wasser geworden, und die dem Berichte beigelegten Erwägungen der Kommissionsmitglieder der deutschen chemischen Gesellschaft entheben den Berichterstatter der Notwendigkeit einer weiteren Erörterung. *W. O.*

Traité de chimie analytique qualitative suivi de tables systématiques pour l'analyse minérale par L. Duparc, E. Degrange et A. Monnier. 223 S. Genève, Kündig; Paris, Alcan 1900.

Es liegt ein Lehrbuch der qualitativen Analyse von der üblichen Form vor, das anscheinend mit Sorgfalt und auf Grund aufmerksamer Beobachtung der Lehrbedürfnisse zusammengestellt ist. Der wissenschaftliche Standpunkt ist ganz der alte; von der Benutzung der Fortschritte der allgemeinen Chemie lässt sich nichts erkennen. *W. O.*

Aus Jac. Berzelius' und Gustav Magnus' Briefwechsel in den Jahren 1828 bis 1847. Herausgegeben von G. Hjelt. 187 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. Preis M. 4. —.

Durch die Herausgabe der vorliegenden Briefe hat sich Verfasser, dem wir schon manchen wertvollen geschichtlichen Beitrag verdanken, ein weiteres Verdienst zur Belebung des Bildes erworben, das wir von der Geschichte der Chemie in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts haben. Insbesondere gewinnen wir neue Einblicke in die sehr wunderlichen Berliner Verhältnisse zu jener Zeit. Leider hat der Herausgeber sich veranlasst gesehen, aus dem Briefwechsel einiges fortzulassen, was sich „teilweise nicht für die Öffentlichkeit eignet“; diese Dinge pflegen gerade die schärfsten Lichter auf die vorhandenen Verhältnisse zu werfen.

Die Briefe von Magnus, die deutsch geschrieben sind, finden sich wesentlich unverändert abgedruckt; die schwedisch geschriebenen Briefe von Berzelius sind übersetzt. Die Übersetzung ist nicht überall ganz zutreffend; so steht Seite 55 „des Ureas“ statt „der Harnsäure“; auch sind einige Namen falsch geschrieben, so Brummer statt Brunner, Strohmeyer statt Stromeyer. *W. O.*

Über Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente von G. A. Hagemann. Berlin, Friedländer & Sohn 1900. Preis M. —.60.

Der Verfasser hat aus Landolts und Börnsteins Tabellen die Molekularvolume der Oxyde, Halogenide und Sulfide der meisten Metalle berechnet und mit der Summe der Atomvolume verglichen. Dabei gelangt er im allgemeinen zu den bekannten Resultaten, dass beide verschieden sind, und dass meist bei der Bildung der Verbindungen eine Zusammenziehung stattfindet, die unter Umständen mehr beträgt, als das Volum eines der Elemente. Bei dem Versuch, die Ergebnisse weiter zu verwerten, gelangt er zu der Auffassung, dass einem bestimmten Betrage der „raumerfüllenden Kraft" eine bestimmte Reaktionswärme entspreche, doch gelingt es nicht, zwischen beiden einfache und durchgreifende Gesetzmässigkeiten aufzufinden. *W. O.*

Die Chemie der natürlichen Farbstoffe von H. Rupe. Zugleich als fünften Bandes vierte Gruppe von Bolley-Englers Handbuch der chemischen Technologie. XII + 332 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1900. Preis M. 8.—.

Während früher die natürlichen Farbstoffe ein eigenes Kapitel in den Lehrbüchern der organischen Chemie bildeten, sind sie jetzt zu einem grossen Teil in der Gesamtsystematik der Wissenschaft untergebracht, und ihr „natürliches" Vorkommen erscheint mehr als eine Zufälligkeit. Ist somit grundsätzlich kaum ein Anlass vorhanden, diese Klasse von Stoffen gesondert zu behandeln, so ergiebt sich doch ein gewisser natürlicher Zusammenhang darin, dass die natürlichen Farbstoffe sich in verhältnismässig wenigen zusammengehörigen Gruppen unterbringen lassen, und dass die Aufklärung der Konstitution eines oder des anderen dieser Stoffe alsbald einen erheblichen Einfluss auf die Erforschung anderer ausgeübt hat.

Dadurch, dass der Verfasser die Entwickelung unserer Kenntnisse der einzelnen Farbstoffe geschichtlich behandelt hat, ist ferner eine Reihe von Beispielen entstanden, an denen man den stufenweisen Gang in der Entwickelung der Wissenschaft und die mannigfaltigen Hindernisse, welche den Weg zum Ziele erschweren, gut beobachten kann. In solchem Sinne kommt dem Buche ein weitergehendes Interesse, als das bloss gegenständliche zu. *W. O.*

Die Entstehung des Lebens, aus mechanischen Grundlagen entwickelt von L. Zehnder. Zweiter Teil: **Zellstaaten, Pflanzen und Tiere.** VIII + 240 Seiten. Tübingen, Freiburg und Leipzig, J. C. B. Mohr 1900. Preis M. 6.—.

Der allgemeine Standpunkt des Berichterstatters gegenüber den in diesem Werke vertretenen Anschauungen ist bereits bei Gelegenheit des Berichtes über den ersten Teil (**30,** 188) zum Ausdruck gebracht worden. Auch in den neuen Darlegungen hat er nichts finden können, was ihn von der Erspriesslichkeit der mechanistischen Hypothese auf dem biologischen Gebiete, wo selbst die Fassung engerer Gesetze den grössten Schwierigkeiten begegnet, überzeugt hätte. Es kann daher auf die früher gemachten Darlegungen verwiesen werden, und der Rezensentenpflicht mag durch die Wiedergabe des Inhaltsverzeichnisses genügt werden. Der vorliegende Teil behandelt Zellstaaten (Differenzierungen, Fortpflanzung und Vererbung); Pflanzen (Differenzierungen, Fortpflanzung und Vererbung); Tiere (Differenzierungen, Kombination der Organfunktionen); Fortpflanzung und Vererbung; Keimesentwickelung und Stammesentwickelung. *W. O.*

Die **Entladung der Elektrizität durch Gase** von J. J. Thomson. Aus dem Englischen übersetzt von P. Ewers: ergänzt und mit einem Vorworte versehen von H. Ebert. VI + 144 S. Leipzig, J. A. Barth. Preis M. 4·50.

Das englische Buch ist vor drei Jahren veröffentlicht worden. Um der schnellen Entwickelung gerade in diesem Gebiete Rechnung zu tragen, hat der Herausgeber entsprechende Ergänzungen und Zusätze vorgenommen, so dass die deutsche Ausgabe einen ziemlich vollständigen Überblick über den gegenwärtigen Stand der sehr interessanten, wenn auch noch zahllose ungeklärte Probleme bietenden Angelegenheit gewährt. Bekanntlich ist von dem Verfasser des Buches seinerzeit versucht worden, im Anschluss an die erfolgreiche Verwertung des Ionenbegriffs für die Elektrizitätsleitung in flüssigen Elektrolyten den gleichfalls von Arrhenius ausgesprochenen Gedanken, dass auch die Leitung in Gasen elektrolytischer Natur sei, allgemein durchzuführen. Hierbei haben sich, abgesehen von einer sehr bedeutenden Vermehrung des Beobachtungsmaterials, eine Reihe überaus merkwürdiger Schlüsse ergeben, die, wenn sie auch die Anwendung des Grundgedankens erheblich erschwert haben, doch nach anderer Seite von grossem Interesse sind.

Über alle diese Dinge findet man in dem Buche bequeme und anregende Auskunft, so dass es das seinige zur weiteren wissenschaftlichen Bearbeitung des Gebietes beitragen wird. *W. O.*

Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik von W. Nernst. Dritte Auflage, XV + 710 S. Stuttgart, F. Enke 1900. Preis M. 16.—; gebunden M. 17·20.

Nachdem vor kurzer Zeit das Erscheinen der zweiten Auflage des Nernstschen Werkes anzuzeigen war, gereicht es dem Berichterstatter zur besonderen Freude, aus der alsbald eingetretenen Notwendigkeit einer dritten Auflage zu entnehmen, in welchem Masse sich die Überzeugung von dem Werte dieses Buches in weitere Kreise verbreitet hat. Gleichzeitig dient diese Thatsache dazu, die zunehmende Wichtigkeit zu kennzeichnen, welche die allgemeine Chemie für die chemische Wissenschaft nicht allein, sondern für die gesamte Naturwissenschaft erlangt hat. *W. O.*

Die Anschauungen über den Mechanismus der spezifischen Ernährung (Das Problem der Wahlanziehung) von M. Neuburger. VI + 105 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1900. Preis M. 4.—.

In lebhafter und anregender, wenn auch nicht besonders tiefgehender Weise hat der Verfasser die Entwickelungsgeschichte eines physiologischen Problems (das der spezifischen Stoffauswahl durch die sich ernährende Zelle) über die gesamte geschichtlich bekannte Zeit dargestellt. Es ist dies der Punkt, an welchem insbesondere der Neovitalismus ansetzt, um die Unzulänglichkeit der Chemie und Physik zur Erklärung der Lebenserscheinungen zu erweisen. Der Verfasser macht dem gegenüber sachgemäss geltend, dass die Unmöglichkeit einer Erklärung mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln der Wissenschaft nicht die Unmöglichkeit einer Erklärung überhaupt bedeutet, und betont, dass die von der neueren allgemeinen Chemie entwickelten Begriffe eine Anzahl neuer Hilfsmittel für das Verständnis der fraglichen Erscheinungen zur Verfügung stellen. *W. O.*

Gesammelte Abhandlungen von Moritz Traube. 583 S. Berlin, Mayer & Müller 1899.

Moritz Traube gehört zu den nicht ganz seltenen wissenschaftlichen Männern, die trotz fundamentaler Leistungen nicht zu der Anerkennung und dem Einflusse gelangt sind, welcher diesen Leistungen entspricht. Es mag dies zum Teil in dem Unstande seinen Grund haben, dass Traube niemals ein akademisches Lehramt bekleidet hat; ist doch in Deutschland der „Privatgelehrte" eine verhältnismässig seltene Erscheinung, und die wissenschaftlichen Leistungen gehen fast ausschliesslich von den Universitäten aus. Aber wir haben noch in jüngster Zeit Beispiele dafür erlebt, dass bei einem lange verkannten Forscher die Anerkennung und der Einfluss gekommen sind, nachdem er seine akademische Lehrthätigkeit aufgegeben hatte; beide sind also keineswegs unlösbar aneinander geknüpft. Vielmehr wird man in einem solchen Falle berechtigt sein, auch nach inneren Ursachen der Erscheinung zu suchen.

Bemüht man sich, aus der vorliegenden Übersicht von Traubes Lebensarbeit sich ein Bild von der wissenschaftlichen Persönlichkeit zu machen, so erkennt man, dass neben den Eigenschaften einer vorzüglichen ursprünglichen Begabung, eines unermüdlichen Fleisses und einer begeisterten Hingabe an die Forschung doch bei unserem Forscher „ein Erdenrest, zu tragen peinlich" vorhanden ist, der durch seine Stellung als Privatmann eher verstärkt als geschwächt worden ist. Es ist dies eine gewisse, fast eigensinnig zu nennende Begrenztheit der wissenschaftlichen Anschauungen, die ganz deutlich auf den Mangel an täglichem wissenschaftlichen Verkehr zurückweist. Der Gewinn durch den Vortrag und die Verteidigung der eigenen Anschauungen gleichwertigen oder besseren gegenüber täglich sich selbst klären zu können, und den wesentlichen Kern der eigenen Fortschritte herauszuarbeiten, ist ihm versagt geblieben, und an seine Stelle ist die verbitternde Notwendigkeit getreten, mühselig erworbenes Eigentum achtlosen und böswilligen Usurpatoren gegenüber zu verteidigen.

Um so leuchtender, wenn wir diese ungünstigen Verhältnisse anschlagen, hebt sich das Dauernde hervor, was Traube geleistet hat. Ist sein Name im Zusammenhang mit seinen Niederschlagsmembranen durch die Entwickelung der osmotischen Theorie gegenwärtig ein in weiten Kreisen bekannter geworden, so steht ihm noch eine zweite Auferstehung im Zusammenhang mit der eben sich entwickelnden wissenschaftlichen Durcharbeitung der katalytischen Erscheinungen bevor. In solchem Sinne ist es mit besonderem Danke zu begrüssen, dass die Söhne des Forschers der wissenschaftlichen Welt seine Arbeiten in der vorliegenden Gesamtausgabe bequem zugänglich gemacht haben. Gerade, weil es Moritz Traube versagt blieb, die Gestalten seiner dauernden Gedanken selbst vollständig aus dem Stein, in dem er sie vor anderen erblickte, herauszumeisseln, sind in seinen Schriften reiche Anregungen zu weiterer Forschung enthalten, und beim Durchlesen seiner Arbeiten empfindet man unaufhörlich den Drang, den Meissel alsbald in die Hand zu nehmen, und sein Werk fortzusetzen. *W. O.*

J. D. van der Waals, ein Lebensabriss von J. J. van Laar. 51 S. Leipzig, J. A. Barth 1900. Preis M. 1.60.

Der Aufsatz enthält einen für das Verständnis weiterer Kreise berechneten Versuch, die Lebensarbeit des hervorragenden Forschers darzustellen und gleichzeitig ein Bild von seiner Persönlichkeit zu geben. Er ist mit besonderer Wärme

und sehr anregend geschrieben, leider aber in einem sehr fehlerhaften Deutsch. Wenn auch von dem holländischen Verfasser keine vollständige Beherrschung der deutschen Sprache zu verlangen ist, so war es doch eine Pflicht der Verlagsbuchhandlung, für eine sprachlich reinliche Form der Veröffentlichung Sorge zu tragen.

W. O.

Die Entwickelung der Chemie im neunzehnten Jahrhundert. Vortrag, gehalten im Humboldtverein zu Breslau zur Jahrhundertwende von F. B. Ahrens. 39 S. Stuttgart, F. Enke 1900. Preis M. 1.—.

Es war sicher ein löbliches Unternehmen, dass der Humboldtverein sich von seinen Mitgliedern einen Überblick über die wissenschaftliche Entwickelung des letzten Jahrhunderts geben liess; dass aber die dabei gehaltenen Reden, wie die vorliegende, dem Druck übergeben wurden, ist nicht so unbedingt zu billigen. Es ist schon an und für sich schwer, über dieses viel besprochene Thema Neues zu bringen; aber richtig kann es wenigstens sein. Auch diese Forderung ist im vorliegenden Falle an manchen Stellen nicht erfüllt; so ist das Verhältnis zwischen Dalton und dem fast ein Vierteljahrhundert älteren Richter unrichtig dargestellt, und Hydroxylamin ist nicht von V. Meyer, sondern von Lossen entdeckt worden.

W. O.

Grundzüge der Chemie und Mineralogie. Methodisch bearbeitet von R. Arendt. 7. Aufl. XVI + 425 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1900. Preis M. 3.—.

Die siebente Auflage des Werkes, über dessen frühere Auflagen mehrfach berichtet worden ist, hat durch eine systematische Tabelle der anorganischen Verbindungen eine Bereicherung erfahren. Bekanntlich ordnet der Verfasser seinen Stoff nicht in der üblichen naturgeschichtlichen Weise, sondern nach Reaktionen, und es entsteht daher das Bedürfnis, das hierdurch verstreute Material für die verschiedenen Stoffe übersichtlich zu vereinigen. Während dies früher der Schüler thun sollte, ist jetzt zu dessen Erleichterung die Übersicht beigegeben. Der erstaunlich geringe Preis von 3 M. für das reich illustrierte Buch ist nicht höher geworden.

Den in einer früheren Besprechung ausgedrückten Wunsch, die Theorie von Arrhenius in den elementaren Unterricht einzuführen, hat der Verf. nicht berücksichtigt. Vielleicht darf schon jetzt prophezeit werden, dass dieser ablehnende Standpunkt demnächst wird aufgegeben werden müssen. *W. O.*

Mikrochemische Technik von H. Behrens. VIII + 68 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1900. Preis M. 2.—.

Das vorliegende Heft bildet eine sehr nützliche Ergänzung zu der Anleitung für die mikrochemische Analyse desselben Verfassers, von der die verschiedenen Teile nach Massgabe ihres Erscheinens früher angezeigt worden sind. Es behandelt insbesondere die Anfertigung von Dauer- oder Belegpräparaten aller Art und enthält aus der Fülle der persönlichen Erfahrungen des Verfassers eine grosse Anzahl von Anweisungen und Handgriffen, die derartige Arbeiten ungemein erleichtern werden. Es sei daher das Büchlein als eine Anregung zur Beschäftigung mit den so überaus lehrreichen und schönen mikrochemischen Experimenten lebhaft empfohlen. *W. O.*

Technik der Experimentalchemie von R. Arendt. Dritte Auflage. XXXVI + 821 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1900. Preis M. 20.—.

Das wohlbekannte Werk, welches eine reiche Auswahl von Unterrichtsversuchen und praktischen Winken enthält, ist in der vorliegenden dritten Auflage um viele neue Experimente vermehrt worden. Dabei ist allerdings die neuere Chemie anscheinend nicht ganz zu ihrem Rechte gekommen; beispielsweise ist von den vielen schönen elektrochemischen Versuchen Lüpkes kein einziger aufgenommen. *W. O.*

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie von J. H. van't Hoff. Drittes Heft, Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. X + 136 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1900. Preis M. 4.—.

Das vorliegende dritte und letzte Heft schliesst die „Vorlesungen" des berühmten Verfassers würdig ab, denn es steht seinen Vorgängern trotz des spröderen Stoffes um nichts in Bezug auf Originalität der Auffassung und anregender Kraft nach. Ein Bild von dem Inhalte giebt die nachstehende Übersicht.

Der gesamte Stoff ist in die beiden grossen Gruppen der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften einerseits, den chemischen Eigenschaften andererseits geordnet. Die erste behandelt zunächst die Raumverhältnisse, und zwar deren kolligative Beziehungen (Zustandsgleichung, Einführung des Avogadroschen Satzes in diese, übereinstimmende Zustände, die gerade Mittellinie, das Volum beim absoluten Nullpunkt, das Flüssigkeitsvolum bei niederen Temperaturen. Dann folgen die additiven und konstitutiven Beziehungen (das Volum beim absoluten Nullpunkt, das kritische Volum, das Volum beim Siedepunkt, bei gewöhnlicher Temperatur, das Lösungsvolum).

Es werden dann die Druckverhältnisse erörtert: die Forderungen der Zustandsgleichung, empirische Beziehungen und Molekulargewicht. Ferner die Temperaturverhältnisse: der kritische Koëffizient, der Siedepunkt (additive und konstitutive Verhältnisse). Die kalorischen Verhältnisse behandeln die latente Dampfwärme und die spezifische Wärme. Kapillarität und Oberflächenspannung: Beobachtungen, Molekulargewicht und Oberflächenspannung, theoretische Beziehungen. Den Abschluss bilden die optischen Verhältnisse: Lichtgeschwindigkeit und Brechungsindex, Einfluss der Wellenlänge, Einfluss der Körperdichte, additive Beziehungen, die Dielektrizitätskonstante.

Als Leitgedanke für den zweiten Teil, die chemischen Beziehungen, wird der Satz ausgesprochen, dass die Elemente ihren Charakter, den sie in den einfachen binären Verbindungen zeigen, auch in die verwickelteren Verbindungen hineinbringen. Demgemäss wird zunächst der chemische Charakter der wichtigsten Elemente in den einfachsten Verbindungen erörtert; darauf folgen die Affinitätsäusserungen der Elemente in den verwickelteren. Ein zweiter Paragraph wird den Änderungen gewidmet, welche eintretende Elemente auf solche ausüben, die schon in der Verbindung vorhanden sind. Schliesslich wird die Entstehung von ganz neuen chemischen Eigenschaften durch gewisse Atomgruppierungen behandelt.

Damit glaubt der Berichterstatter genug mitgeteilt zu haben, um alle Jünger unserer Wissenschaft zum sorgfältigen Studium auch des dritten Heftes der Vorlesungen zu veranlassen. *W. O.*

Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische.

Von

Jan von Zawidzki.

(Mit 27 Figuren im Text.)

Inhalt: Einleitung. — I. Experimenteller Teil: 1. Untersuchungsmethode. — 2. Analysen. — 3. Fehlergrenzen der Messungen: a. der Dampfdrucke; b. der Zusammensetzung; c. methodische Fehler. — 4. Experimentelle Daten: a. die Brechungskoëffizienten synthetischer Gemenge; b. Dampfdrucke der Gemenge. — II. Theoretischer Teil: 1. Geschichtliches. — 2. Diskussion der Resultate: a. die einfachsten Fälle; b. Gemische von Flüssigkeiten mit normalen Dampfdichten; c. Gemische von Flüssigkeiten mit abnormen Dampfdichten; d. Pyridingemische. — 3. Übersicht der bis jetzt untersuchten Flüssigkeitsgemische. — 4. Zusammenfassung.

Einleitung.

Die grossartige Entwickelung, welche die physikalische Chemie in den letzten fünfzehn Jahren aufzuweisen hat, verdankt sie zum grossen Teil der Anwendung der thermodynamischen Lehrsätze auf die in Lösung befindlichen Stoffe. Den ersten Versuch zur Begründung einer Thermodynamik der Lösungen hatte bereits Kirchhoff[1]) im Jahre 1858 gethan, aber erst nachdem W. Gibbs[2]) die Methoden der Thermodynamik wesentlich erweitert und verallgemeinert hatte, und nachdem durch die bahnbrechenden Arbeiten van't Hoffs[3]) die Rolle und die Bedeutung des „osmotischen Druckes" für die Lösungen dargethan wurde, — konnte eine erfolgreiche energetische Behandlung der verdünnten Lösungen vorgenommen werden. Wie bekannt, zeigte van't Hoff, dass für die in Lösung befindlichen Stoffe der osmotische Druck die Rolle einer Intensitätsgrösse, analog dem Partialdrucke für Gasgemische, spielt. Nun lässt sich der osmotische Druck auf verschiedene Weise experimentell bestimmen. Dadurch gelangt man zur Kenntnis des chemischen Potentials der aufgelösten Stoffe und verfügt somit über die nötigen Parameter, um eine thermodynamische Behandlung des betrachteten Vorganges vorzunehmen. Leider ist die Methode des osmotischen Druckes

[1]) Pogg. Ann. **103,** 454; **104,** 485. — Ostwalds Klassiker Nr. 101.

[2]) Trans. of the Connect. Acad. 1876, III, 108. — Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald. Leipzig 1892.

[3]) Lois de l'équilibre chimique. Kongl. Svensk. Vetensk. Akad. Handlingar 21, Nr. 17; auch Diese Zeitschr. **1,** 481 (1887).

meistenteils nur auf verdünnte Lösungen anwendbar. Wenden wir uns der Betrachtung konzentrierter und überhaupt irgend welcher Lösungen zu, so müssen wir andere Hilfsgrössen ermitteln, die für das chemische Potential der fraglichen Stoffe massgebend sind.

Für Flüssigkeitsgemische bietet uns eine derartige Grösse der Partialdruck ihrer Bestandteile, worauf bereits Gibbs[1]) hingewiesen hatte. Er äussert sich darüber folgendermassen: „Da die Potentiale der unabhängig veränderlichen Bestandteile, welche koëxistierenden, flüssigen und gasförmigen Massen gemeinsam angehören, in beiden gleiche Werte haben, — so gewinnt man dadurch das Mittel, um für Flüssigkeiten wenigstens annähernd das Potential für jeden unabhängig veränderlichen Bestandteil zu ermitteln, welcher im Gaszustande bestehen kann. Denn man kann ja die Werte der Potentiale flüchtiger Bestandteile aus den Dichten dieser Stoffe im Dampfe ableiten."

Leider wurde bis jetzt für die experimentelle Erforschung der Partialdrucke von Flüssigkeitsgemischen sehr wenig gethan. Aus der grossen Zahl von Untersuchungen über die Dampfdruckverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische hatten, ohne Zweifel, das meiste Licht über dieselben die Konowalowschen[2]) Arbeiten verbreitet. Konowalow hatte aber nur die Gesamtdrucke gemessen und seine Untersuchungen ausschliesslich auf wässerige Lösungen einiger Fettalkohole und Fettsäuren beschränkt. Dagegen sind über die Partialdrucke erst in den letzten Zeiten einige Abhandlungen erschienen, von denen wir auf die Arbeit von Linebarger[3]) und insbesondere auf die im hiesigen Institute begonnenen und in London weiter geführten Untersuchungen von Lehfeldt[4]) verweisen wollen.

Auf die freundliche Veranlassung des Herrn Professors W. Ostwald hatte ich es unternommen, diese Untersuchungen weiter zu führen. Dieselben bezweckten in erster Linie die experimentelle Prüfung einer von Margules[5]), aus thermodynamischen Grundsätzen abgeleiteten Beziehung, welche zwischen den Teildrucken und der Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen bestehen soll. Ferner sollten Flüssigkeitskombinationen, welche die von Ostwald[6]) vermuteten, mehrfachen ausgezeichneten Punkte der Totaldampfdruckkurven aufweisen, ermittelt werden.

[1]) Thermodynam. Studien, Seite 194.

[2]) Wied. Ann. **14**, 34. 219 (1881). — Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1531 (1884); ausführlicher in der Dissertation: Ob uprugosti parow. St. Petersburg 1884.

[3]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. **17**, 615. 690 (1895).

[4]) Philos. Mag. (5) **40**, 397 (1895); (5) **46**, 42 (1898).

[5]) Sitzungsbericht der Wiener Akademie **104**, II, 1243 (1895).

[6]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **3**, 619.

Experimenteller Teil.

1. Die Untersuchungsmethode.

Untersuchungen, welche die gleichzeitige Bestimmung der Spannkraft und der Zusammensetzung der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen bezweckten, sind bisher nicht besonders zahlreich gewesen, und dementsprechend blieb auch die experimentelle Methodik derartiger Messungen wenig entwickelt.

Der erste, von dem man weiss, dass er solche Untersuchungen wenigstens geplant hatte, scheint Regnault[1]) zu sein. An einer Stelle seiner klassischen Arbeit äussert er sich darüber folgendermassen: „Ich habe einen speziellen Apparat konstruiert, um die Zusammensetzung der Dämpfe zu bestimmen. Bis jetzt hatte ich aber keine Zeit gefunden, von demselben Gebrauch zu machen." Leider wurde er auch später verhindert, diese Untersuchungen in Angriff zu nehmen, und selbst über das Prinzip des genannten Apparates hat er keine näheren Angaben veröffentlicht.

Fast zu gleicher Zeit hatte Plücker[2]) einige Bestimmungen der Spannkraft und Zusammensetzung der Dämpfe von Alkoholwassergemischen ausgeführt. Die von ihm angewandte Methode war im Prinzip eine statische, obwohl keine direkte. Er berechnete nämlich die Zusammensetzung der Dämpfe (unter Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze) aus den Änderungen, welche der Totaldampfdruck erfährt, wenn man das Dampfvolumen um einen bestimmten Betrag vergrössert. Kürzlich wurde das statische Verfahren von Dolezalek[3]) zur Bestimmung der Partialdrucke der Salzsäure in Wassergemischen angewandt. Dagegen hatten sich die meisten Forscher auf diesem Gebiete der dynamischen Methode bedient, indem sie durch die untersuchenden Flüssigkeitsgemische entweder bestimmte Luftvolumina hindurchleiteten oder die Gemische selbst bei konstanter Temperatur destillierten. Nach dem ersten Verfahren arbeitete zum Teil Winkelmann[4]), später Linebarger[4]) und neulichst Gahl[5]); nach dem zweiten führten ihre Messungen Winkelmann[6]), Gerber[7]) und Lehfeldt[8]) aus[9]).

[1]) Relation des expériences etc. (Mém. de l'Acad. de l'Institut de France **26**, 727. (1862). [2]) Pogg. Ann. **92**, 193 (1854).

[3]) Dissert. Göttingen. Hannover 1898; ferner Diese Zeitschr. **26**, 32 (1898).

[4]) Wied. Ann. **39**, 1 (1890).

[5]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. **17**, 615 (1895).

[6]) Diese Zeitschr. **33**, 195 (1900). [7]) Dissertation Jena. Wolfenbüttel 1892.

[8]) Philos. Mag. (5) **40**, 397 (1895); (5) **46**, 42 (1898).

[9]) Über die Ermittelung der Teildrucke aus Gefrierpunktsbestimmungen siehe

Die auf der Luftdurchleitung basierenden, der Walkerschen[1]) Methode der Dampfdichtebestimmungen nachgebildeten Verfahren sind im allgemeinen von ziemlich beschränkter Anwendbarkeit. Es lassen sich damit die Teildrucke nur derartiger Gemenge bestimmen, deren eine Komponente aus der Gasphase quantitativ zu absorbieren und darauf bequem analytisch zu bestimmen ist. Ausserdem lässt sich dieses Verfahren nur bei niedrigen Temperaturen und auf wenig flüchtige Substanzen gut anwenden. Winkelmann (loc. cit.) behauptet, auf diese Weise gute Resultate bekommen zu haben. Linebarger (loc. cit.), welcher eine grosse Zahl derartiger Messungen mit organischen, halogen- und schwefelhaltigen Substanzen ausgeführt hatte, bekam in vielen Fällen ganz unwahrscheinliche Resultate[2]). Sein Verfahren bestand darin, dass der Totaldampfdruck aus dem Gewichtsverluste des Flüssigkeitsgemisches und der Partialdruck der einen Komponente auf analytischem Wege bestimmt wurde. Zu diesem Zwecke wurden die durch Luft mitgerissenen Dämpfe durch Hitze zersetzt, das in ihnen enthaltene Halogen oder Schwefel absorbiert und darauf dessen Menge analytisch festgestellt. — Gahl (loc. cit.) absorbierte Salzsäuredämpfe durch reines Wasser und bestimmte deren Quantität durch Leitfähigkeitsmessungen. Beide Verfahren sind in ihrer experimentellen Ausführung ausserordentlich umständlich und zeitraubend. In manchen Fällen gestatten sie aber, sehr kleine Teildrucke zu messen[3]), was durch andere Methoden nicht zu erreichen wäre.

Was die Destillationsmethode anbetrifft, so sind die ältesten Versuche in dieser Richtung von Duclaux[4]) und Brown[5]) angestellt worden. Da sie aber bei konstantem Drucke ausgeführt wurden, so brauchen wir nicht auf dieselben einzugehen. Winkelmann und sein Schüler Gerber (loc. cit.) bestimmten die Zusammensetzung der Dämpfe einiger Gemische, deren Dampfdrucke bereits früher von Konowalow[6]) gemessen wurden. Zu diesem Zwecke beschickten sie möglichst vollständig

folgende Arbeiten: Guldberg, Compt. rend. **70**, 1348 (1870). — Dieterici, Wied. Ann. **52**, 263 (1894). — Ewan, Diese Zeitschr. **14**, 409 (1894). — Gahl, Diese Zeitschr. **33**, 195 (1900). — Luther, Diese Zeitschr. **26**, 317 (1898).

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 602 (1888). — Ferner Will und Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1084 (1889). — Beckmann, Diese Zeitschr. **4**, 537 (1889).

[2]) Vergl darüber bei Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **3**, 630.

[3]) Gahl (loc. cit.) behauptet, nach seinem Verfahren die Teildrucke der Salzsäure bis auf 0·001 mm genau gemessen zu haben.

[4]) Ann. Chim. Phys. (5) **14**, 305 (1878).

[5]) Journ. Chem. Soc. **39**, 517 (1881).

[6]) Wied. Ann. **14**, 48 (1881).

eine ca. 500 ccm fassende Retorte mit dem synthetisch dargestellten Flüssigkeitsgemisch, erwärmten dasselbe auf die gewünschte Temperatur und stellten darauf möglichst rasch den entsprechenden Druck ein, bei welchem die Flüssigkeit schwach siedete. Die eigentliche Destillation dauerte nicht länger als 4 Sekunden. Lehfeldt (loc. cit.) destillierte seine Gemische isotherm auf die Weise, dass er ein weites Probierglas mit ca. 30 ccm des synthetischen Flüssigkeitsgemenges beschickte, dasselbe in einen Thermostaten brachte, darauf durch entsprechende Druckregulierung das Sieden bei der gewünschten Temperatur einleitete und die übergehenden Dämpfe in einem Kühler kondensierte. Die Analysen des Destillats wurden ebenso bei Winkelmann und Gerber, wie auch bei Lehfeldt auf refraktometrischem Wege ausgeführt.

Beide Methoden zeigen gewisse Mängel, welche ihre allgemeine Verwendbarkeit und die Genauigkeit der Resultate zum Teil beeinträchtigen. So z. B. erfordert das Winkelmannsche Verfahren sehr grosse Flüssigkeitsmengen, wodurch es in den meisten Fällen zu kostspielig wird. Dazu gewährt es wegen der ausserordentlich kurzen Dauer jeder einzelnen Destillation keine Sicherheit, dass das Destillat diejenige Zusammensetzung aufweist, welche thatsächlich dem Dampfe des betreffenden Gemisches zukommen würde.

Viel bequemer und exakter wäre noch die Lehfeldtsche Untersuchungsmethode, aber auch gegen sie kann man einiges einwenden. Erstens ist das jedesmalige Abwägen der einzelnen Flüssigkeiten und die Reinigung des ganzen Apparates nach jeder ausgeführten Messung ziemlich zeitraubend. Dann verwendete Lehfeldt zu jeder Destillation kaum 30 ccm des betreffenden Gemisches, wovon er in drei Fraktionen etwa 10 % abdestillieren liess. Bei Gemischen mit sehr flach verlaufenden Totaldampfdruckkurven wird dadurch die Genauigkeit der Resultate nur wenig beeinträchtigt. Dagegen aber bei Gemischen, deren Totaldampfdruckkurven ziemlich steil aufsteigen oder fallen, bewirken diese 10 % eine bedeutende Veränderung der Zusammensetzung des Rückstandes, die man nur schätzungsweise in Rechnung bringen kann. Dem vorzubeugen wäre nicht schwer; man verwende einfach zu jeder Destillation statt 30 ccm des betreffenden Gemisches 100 oder 200 ccm. Dadurch würde sich aber obiges Verfahren für die meisten Laboratorien zu kostspielig herausstellen.

Durch Erwägung dieser Umstände sah ich mich veranlasst, das Lehfeldtsche Verfahren derart abzuändern, dass es, ohne seinen ökonomischen Charakter stark einzubüssen, ein exakteres Arbeiten gestattet, dazu aber wenig zeitraubend und bequem in der Handhabung wäre.

Die endgültige Anordnung des vielfach modifizierten und umgestalteten Apparates giebt Fig. 1 wieder.

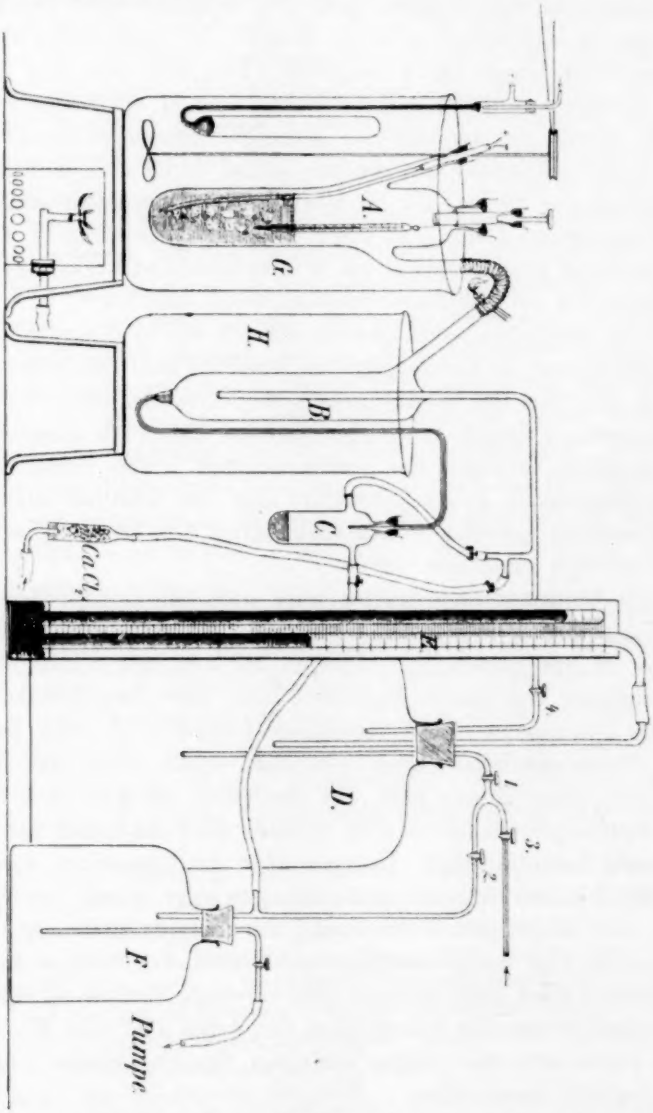


Fig. 1.

A Siedegefäss. *B* Kühler. *D* Druckregulator. *E* Mano- und Barometer. *G* Wärmebad. *H* Kühlbad.

Das Siedegefäss *A* (Fig. 1 und 2) fasste ca. 200 ccm und wurde jedesmal mit etwa 100 bis 120 ccm des zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisches beschickt. Es befand sich in einem Thermostaten *G*, dessen Temperatur ca. 1° über der Siedetemperatur des Gemisches gehalten

wurde. In dem oberen Teile des Gefässes *A* waren zwei Schliffe 1, 2 angebracht, die man mit *Hg* abdichtete. Der erste Schliff 1 diente zur Einführung eines kurzen Thermometers 3, der in $^1/_{10}{}^0$ geteilt war[1]), durch den zweiten 2 wurden Proben des Flüssigkeitsgemisches zur Analyse entnommen. Damit die Dämpfe auf ihrem Wege zum Kühler keine Rückflusskondensation erfahren, war das Kniestück 5 mit weichem Kupferdraht dicht umgewickelt und durch eine kleine Gasflamme 6 geheizt.

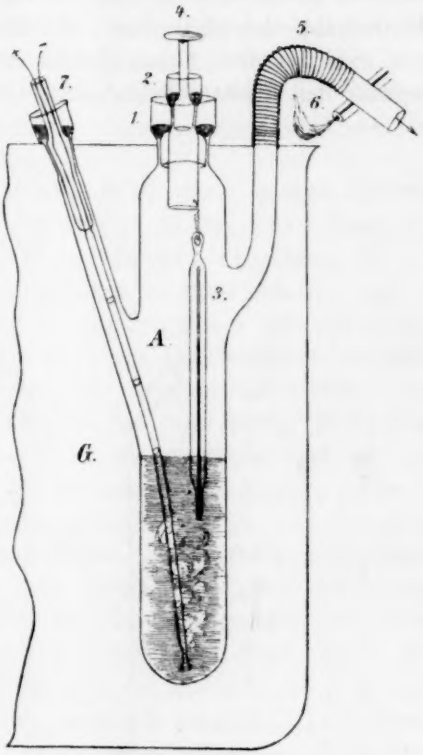


Fig. 1.

Wie bekannt, verursachen bei den exakten Siedepunktsmessungen die meisten Schwierigkeiten die sich leicht einstellenden Siedeverzüge. Wie dieselben mit Erfolg zu beseitigen sind, zeigte Beckmann[2]) in seinen ebullioskopischen Studien. Nun liesse sich bei obigen Versuchen keines der von Beckmann empfohlenen Hilfsmitteln gut anwenden. Ebenso ist das von Lehfeldt vorgeschlagene Einwerfen kleiner Bimssteinstücke nur dann brauchbar, wenn man die Flüssigkeit kurze Zeit ohne Unterbrechung sieden lässt. Will man aber mit demselben Flüssigkeitsgemisch mehrere Destillationen nacheinander ausführen, so müssen in dasselbe jedesmal frische Bimssteinstücke eingeworfen werden, welche nach Beendigung der Versuchsreihe schwer zu entfernen sind. Um dies zu beseitigen, hatte ich einen elektrischen Siedeerleichterer 7 Fig. 2 und Fig. 3 angebracht[3]). Derselbe besteht aus einer Doppelkapillare 1, welche

[1]) Die benutzten Thermometer wurden mit einem von der Reichsanstalt geprüften Normalthermometer verglichen.

[2]) Diese Zeitschrift **4**, 540 (1889); **8**, 223 (1891); **15**, 656 (1894); vergl. auch Raoult, Ann. Chim. Phys. (6) **20**, 297 (1890).

[3]) Nachdem diese Untersuchung bereits vollendet war, ist eine Abhandlung von S. L. Bigelow über Vereinfachung des Beckmannschen Siedeapparats (Amer.

an der Stelle 2 erweitert und zugeschliffen wurde, damit man sie luftdicht in das Seitenrohr des Siedegefässes einbringen kann. In die Doppelkapillare werden zwei dicke Platindrähte 3 eingeschmolzen, die man an ihrem unteren Ende 4 durch einen ganz dünnen (0·04 mm) Platindraht verbindet. Durch die Platindrähte wird aus einer Batterie von zwei bis drei Akkumulatoren elektrischer Strom hindurchgeleitet, welcher den dünnen Platindraht 4 stark erhitzt und somit einen kon-

Fig. 3.

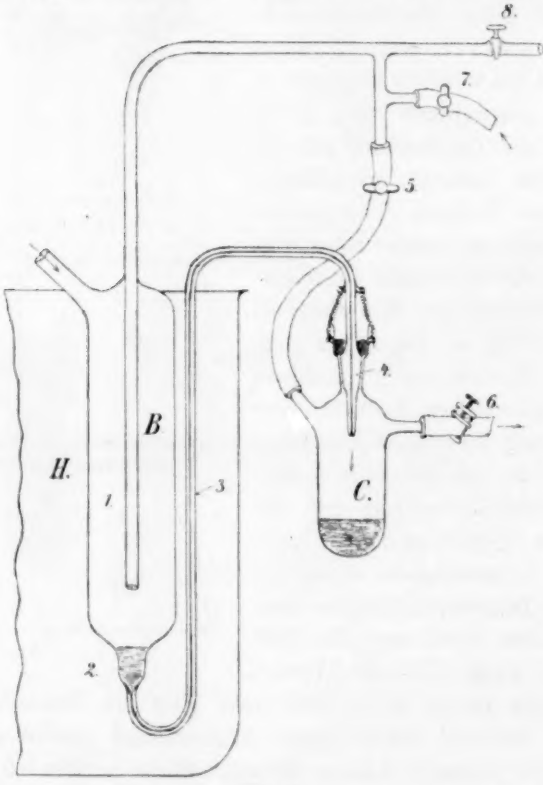


Fig. 4.

tinuierlichen Dampfblasenstrom hervorbringt[1]). Durch Vorversuche an einheitlichen Flüssigkeiten hatte ich mich überzeugt, dass durch die von jenem Siedeerleichter hervorgebrachte starke örtliche Überhitzung keine merklichen chemischen Veränderungen in den untersuchten Flüssigkeiten hervorgebracht wurden.

Chem. Journ. 1899, 280) erschienen, in welcher eine ähnliche Vorrichtung als Heizquelle in Vorschlag gebracht wurde.

[1]) Der Stromverbrauch beträgt ca. 0·4 Ampère.

Allen anderen Siedeerleichterern ist dieser elektrische insofern überlegen, dass man seiner Thätigkeit stets Herr ist und dieselbe nach Belieben entweder unterbrechen oder in Gang setzen kann. Dies ist aber bei Ausführung isothermer Destillationen sehr erwünscht, da es sicher und rasch zu arbeiten gestattet und bei kostspieligen Präparaten unnütze Flüssigkeitsverluste vermeiden lässt[1]).

Die in dem Siedegefäss *A* (Fig. 1) sich entwickelnden Dämpfe wurden in dem Kühler *B* kondensiert, dessen Einzelheiten aus der Fig. 4 zu entnehmen sind.

Der eigentliche Kühler *B* befand sich in einem grossen Becherglase *H*, das mit Eiswasser beschickt wurde. An das untere Ende des weiten Cylindergefässes *B* war ein kleiner Ansatz 2 angeblasen, der ca. 1 ccm fasste (so viel Destillat brauchte man zu einer Analyse) und in eine Kapillare 3 auslief, welche mittels des Schliffes 4 luftdicht in das Gefäss *C* eingesetzt wurde. Dieses letztere war dazu bestimmt, die beim Beginn jeder Destillation bei schwankenden Drucken und verschiedenen Siedetemperaturen übergehenden Dämpfe aus dem Kühler *B* zu entfernen. Zu diesem Zwecke schloss man den Quetschhahn 5 ab und stellte durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahns 6 in dem Gefäss *C* einen kleinen Unterdruck her, wodurch die Flüssigkeit aus 2 nach *C* herübergetrieben wurde. Um den Kühler *B* sorgfältig auszuspülen, wiederholte man diese Operation noch zweimal, nachdem sich bereits in dem Siedegefäss *A* die gewünschte Temperatur eingestellt hatte. War die Destillation zu Ende, so schloss man den Hahn 8 zu, öffnete den Quetschhahn 5 und darauf vorsichtig auch den Quetschhahn 7, welcher die Verbindung des Apparats mit der Aussenluft herstellte. Dann wurde das Gefäss *C* entfernt und das in 2 angesammelte Destillat, durch Herstellung eines Überdruckes in dem Kühler *B*, in kleine, dickwandige Probiergläser übergeführt, welche verkorkt in Eiswasser aufbewahrt wurden.

Die Druckregulierung wurde, vermittelst eines grossen ca. 20 Liter fassenden Windkessels *D* (siehe Fig. 1) und eines kleineren *F* mit einer Wasserstrahlluftpumpe hergestellt. Die Flasche *F* stand in Verbindung mit der fortwährend wirkenden Luftpumpe, so dass in *F* stets ein kleinerer Druck als in *D* herrschte. Durch Öffnen der Hähne 1, 2 konnte man also in *D* den Druck vermindern, dagegen durch Öffnen des Hahnes 3 brachte man *D* vermittelst der engen Kapillare 4 in Verbindung mit der äusseren Luft und steigerte somit ihren Druck.

[1]) Ohne Anwendung eines Siedeerleichters geht die Verdampfung hauptsächlich von der Oberfläche der Flüssigkeit aus und erfolgt ausserordentlich langsam.

Die Messung der Drucke geschah mittels eines Manometers E, das mit einem Barometer verbunden war. Hinter den beiden Röhren befand sich eine Spiegelglasskala, welche genaue Ablesungen gestattete[1]).

Zur Vervollständigung der Beschreibung erübrigt es noch, den Gang der Versuche mit wenigen Worten zu skizzieren. Man führte dieselben in der Weise aus, dass zunächst das Siedegefäss A mit der einen Flüssigkeit beschickt und ihr Dampfdruck bei der Versuchstemperatur t bestimmt wurde. Darauf wurde in das Siedegefäss eine kleine Menge der zweiten Flüssigkeit gegeben und die erste Destillation mit diesem Gemisch bei derselben Temperatur t ausgeführt, wobei man den Dampfdruck notierte. Nach Beendigung derselben wurde eine Probe (ca. 1 ccm) des Gemisches mittels einer Pipette entnommen und mit dem Destillat in verkorkten Probierröhrchen zur Analyse aufbewahrt. Nun setzte man in das Siedegefäss eine neue Portion der zweiten Flüssigkeit hinzu, führte die zweite Destillation aus und fuhr auf diese Weise weiter fort. Hatte man eine bestimmte Zahl von Destillationen mit den an der zweiten Flüssigkeit immer reicheren Gemischen ausgeführt, so wurde das Siedegefäss entleert, durch längeres Durchleiten von Luft getrocknet und darauf von neuem mit der reinen zweiten Flüssigkeit beschickt, der man allmählich die erste Flüssigkeit in kleinen Portionen zusetzte.

Somit konnten mehrere Versuchsreihen mit dem Apparat ausgeführt werden, ohne denselben auseinander zu nehmen. Dabei dauerte jede einzelne Destillation ungefähr zwei Minuten, und die nötigen Hilfsmanipulationen hatten gewöhnlich nicht mehr als 15 bis 20 Minuten beansprucht.

Im allgemeinen kann man sagen, dass die Zusammenstellung obigen Apparats etwas umständlich ist, und seine Handhabung eine gewisse Geschicklichkeit verlangt. Hat man aber diese kleinen Anfangsschwierigkeiten einmal überwunden, so lassen sich die betreffenden Messungen schneller und sicherer ausführen, als z. B. die Siedepunktsbestimmungen in dem bekannten Beckmannschen Apparat.

2. Die Analysen.

Die Zusammensetzung der Destillate und der destillierten Flüssigkeitsgemische wurde auf refraktometrischem Wege bestimmt. Zu diesem

[1]) Vor kurzem wurde eine ähnliche Vorrichtung von Frehrichs (Zeitschrift für angew. Chemie 1899, 1171) beschrieben und unter dem Namen Quecksilber-Vakuummeter durch das Reichsmustergesetz geschützt. Der angegebene Manobarometer wurde nach meinen Angaben bereits im April 1899 von der hiesigen Firma F. O. R. Götze ausgeführt, welche auch den Destillationsapparat lieferte.

Zwecke hatte man zunächst durch Abwägen eine Reihe (gewöhnlich 10) von Gemischen der zu untersuchenden Flüssigkeiten hergestellt und ihre Brechungskoëffizienten in einem Pulfrichschen Refraktometer (Neukonstruktion)[1]) bei konstanter Temperatur gemessen. Das Konstantbleiben der Temperatur erreichte man dadurch, dass mittels eines Heinrici-Heissluftmotors[2]) mit Saugpumpe warmes Wassers aus einem grossen Thermostaten (dessen Temperatur auf 25° gehalten war) durch den Pulfrichschen Apparat geleitet wurde. Die zu untersuchenden Flüssigkeitsproben brachte man etwa 10 Minuten vor der Messung in denselben Thermostaten hinein, worauf sie in das Aufnahmegefäss des Pulfrichschen Prismas eingegossen wurden. Jede Messung dauerte im ganzen genau 5 Minuten. Damit während dieser Zeit die Flüssigkeitsgemische durch teilweise Verdampfung ihre Zusammensetzung nicht verändern, wurde für einen luftdichten Verschluss des Aufnahmegefässes gesorgt.

Aus der Zusammensetzung und den Brechungsexponenten empirischer Gemische lässt sich nun durch Interpolation die Zusammensetzung der fraglichen Gemenge berechnen, wenn man ihre Brechungskoëffizienten bestimmt hat. Diese Rechnung kann entweder analytisch oder graphisch ausgeführt werden. Gewöhnlich wird die analytische Interpolation bevorzugt (so z. B. von Winkelmann, Gerber, Lehfeldt). Sie ist aber in den meisten Fällen zeitraubend, besonders wenn man der Interpolationsgleichung mehr als zwei Konstanten geben muss und vermittelst einer so wenig handlichen Formel grössere Zahl von Berechnungen auszuführen hat. Dagegen liefert die graphische Interpolation nur dann genügend genaue Resultate, wenn man die entsprechenden Kurven im grossen Massstabe aufzeichnet. Um diese Unbequemlichkeiten zu vermeiden, hatte ich mich für ein gemischtes, analytisch-graphisches Verfahren entschlossen[3]). Dasselbe ist vielleicht nicht so exakt wie das analytische, genügt aber vollständig für unsere Zwecke und beansprucht wenig Zeit.

Es lässt sich am besten an einem konkreten Beispiel erläutern. Zu diesem Zwecke nehmen wir das Flüssigkeitspaar: Äthylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, für welches in der Tabelle 1 die nötigen Zahlen zusammengestellt wurden.

---

[1]) Siehe Pulfrich, Diese Zeitschr. 18, 294 (1895); Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1895, 389.

[2]) Siehe Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, Seite 78.

[3]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 1893, Seite 10—15.

Tabelle 1.

Äthylacetat und CCl_4. Temp. 25·2°.

Nr.	Gew. % Acetat	Mol % Acetat	n_D	Δ	Mol % Acet. lin.	Diff.
1	0	0	1·45707	0	0	0
2	9·74	15·86	1·44305	1402	16·12	— 0·26
3	20·10	30·26	1·43026	2681	30·83	— 0·57
4	29·81	42·59	1·41936	3771	43·36	— 0·77
5	39·99	53·78	1·40948	4759	54·73	— 0·95
6	59·68	72·10	1·39362	6345	73·02	— 0·92
7	69·44	79·88	1·38698	7009	80·61	— 0·73
8	79·45	87·11	1·38082	7625	87·70	— 0·59
9	89·98	93·75	1·37524	8183	94·12	— 0·37
10	100	100	1·37012	8695	100	0

Die Bedeutung der einzelnen Spalten dieser Tabelle ist folgende: die zweite giebt die Gehalte der Gemische an Äthylacetat, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, die dritte dieselben berechnet auf Molekularprozente[1]), die vierte die Brechungskoëffizienten dieser Gemische bei der Temperatur 25·2°, die fünfte die Unterschiede zwischen dem Brechungskoëffizienten des Tetrachlorkohlenstoffs und denjenigen der betreffenden Gemische, die sechste giebt die molekularprozentische Zusammensetzung der Gemische, berechnet aus den Unterschieden ihrer Brechungskoëffizienten, unter der Voraussetzung, dass die Gehalte direkt proportional diesen Unterschieden sind; schliesslich in der Spalte 7 sind die Unterschiede der Zahlen der dritten und sechsten Kolumne angeführt worden.

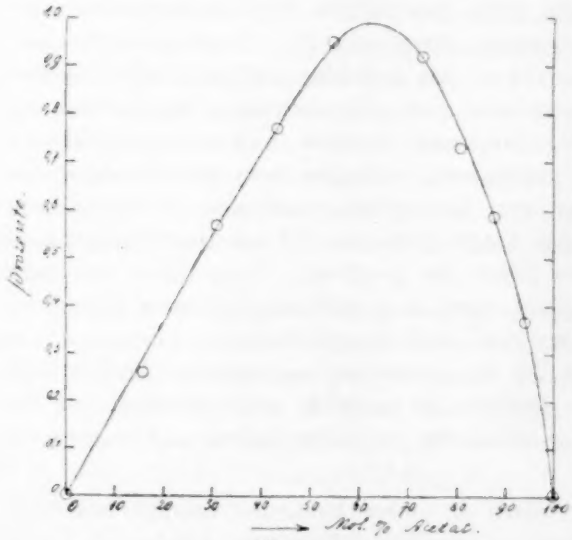


Fig. 5.

Aus den Zahlen der 6. und 7. Spalte konstruiert man eine graphische Korrektionstabelle (Fig. 5), indem man die linear berechneten

[1]) Als Molekularprozente bezeichne ich den mit 100 multiplizierten Molenbruch (vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 3, 612).

Molekulargehalte als Abscissen und ihre Unterschiede gegen die wahren Molekulargehalte als Ordinaten aufträgt.

Nun wird die Berechnung folgendermassen ausgeführt: Hat man für irgend ein Gemisch seinen Brechungskoëffizienten, z. B. = 1·42537 gefunden, so bildet man den Unterschied 1·45707 — 1·42537 = 3170 und mit Hilfe desselben berechnet den angenäherten Molekulargehalt x, an Äthylacetat; $x = \frac{100.3170}{8695} = 36{\cdot}46\ \%$. Aus Fig. 5 entnehmen wir, dass bei 36·46 % eine Korrektion von — 0·65 % anzubringen ist. Somit stellt sich der wahre Gehalt des Gemisches an Äthylacetat = 36·46 — 0·65 = 35·81 Mol-%.

3. Fehlergrenzen der Messungen.

a. Der Dampfdrucke.

Bei der in Fig. 1 abgebildeten Anordnung konnten die Dampfdruckmessungen ziemlich genau ausgeführt werden. Da man jedesmal mit einer Lupe zwei Ablesungen, eine am Manometer, die andere am Barometer auszuführen hatte, und die Genauigkeit jeder einzelnen Ablesung auf ca. ± 0·15 mm zu schätzen war, so konnte der gesamte Ablesefehler im schlimmsten Falle höchstens ± 0·3 mm betragen. Man dürfte ihn aber noch höher schätzen aus folgenden Gründen: durch die Thätigkeit der Wasserstrahlpumpe, besonders aber einiger, auf demselben Tische postierten, Elektromotore geriet die Quecksilberkuppe in schwaches Zittern, was die Genauigkeit der Ablesungen beeinträchtigte. Ausserdem war es kaum möglich, die destillierenden Flüssigkeiten genau bei der betreffenden Temperatur sieden zu lassen. Meistenteils siedeten sie etwa 0·01 bis 0·03° höher oder niedriger, und bei Gemischen mit steilem Verlauf der Dampfdruckkurven $\left(\text{grosses } \frac{dp}{dx}\right)$ änderte sich ihr Siedepunkt während der Dauer einer Destillation gewöhnlich um 0·03° und in manchen Fällen noch stärker. Wegen dieser kleinen Temperaturunterschiede wurden an den abgelesenen Druckwerten zwar entsprechende Korrektionen angebracht, aber dies konnte nur angenähert ausgeführt werden. Unter Berücksichtigung dieser Umstände schätze ich den maximalen Fehler der Druckmessungen auf ca. ± 0·4 mm und den mittleren auf ± 0·2 mm.

Dies gilt aber nur für die letzten vier Versuchsreihen (Tab. 27 bis 30), welche mit dem Apparat Fig. 1 ausgeführt wurden. Bei den ersten zehn Versuchsreihen wurden dagegen andere Apparate benutzt, die sich in manchen Beziehungen von dem beschriebenen unterschieden.

Bei einigen war das Siedegefäss, bei anderen der Kühler anders gestaltet. So z. B. bei den fünf Versuchsreihen, Tabelle 22 bis 26, benutzte ich einen Kühler, der folgende Gestalt hatte (Fig. 6). Diese Anordnung gestattete, für jede Destillation zwei Fraktionen gesondert aufzufangen, hatte sich aber im allgemeinen schlecht bewährt. Durch obige Änderungen wurde die Genauigkeit der Druckmessungen zwar nicht beeinflusst, aber ein anderer Umstand hatte dieselben stark beeinträchtigt. Bei allen genannten zehn Versuchsreihen wurden nämlich die Drucke mittels eines ziemlich primitiven U-förmigen Manometers gemessen, das mit Millimeterskala auf Holz versehen war. Dazu befanden sich das Manometer und Barometer in verschiedenen Räumen, deren Temperatur manchmal bedeutend differierte (das Barometer war zunächst an einer geheizten Wand, später in der Nähe eines Fensters angebracht worden). Schätzt man nun jeden Ablesefehler am Manometer und dem Heberbarometer auf ca. $\pm 0{\cdot}2^{mm}$, so macht dies bereits in Summa etwa $\pm 0{\cdot}8$ mm aus. Diese Zahl erhöht sich aber bedeutend dadurch, dass die nicht geringen Temperaturkorrektionen der Quecksilbersäulen infolge einer Verschiedenheit der Millimeterskalen (hölzerne am Manometer, Milchglasskala am Barometer) nur schätzungsweise angebracht werden konnten. Dies berücksichtigend muss man $\pm 0{\cdot}8$ mm nicht als höchsten, sondern als den durchschnittlichen Fehler der genannten zehn Versuchsreihen auffassen.

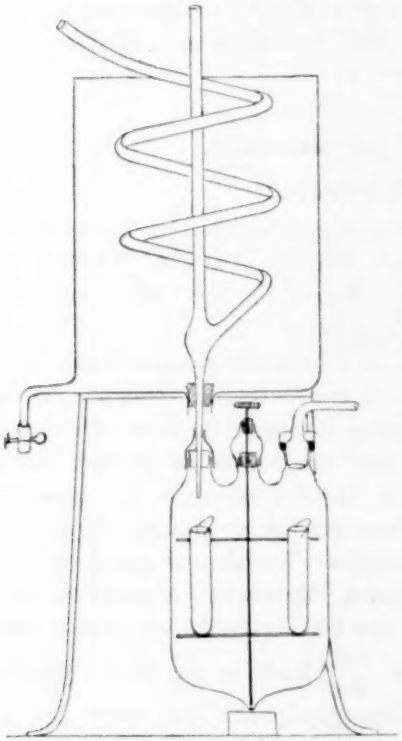


Fig. 6.

b. Der prozentischen Zusammensetzung.

Mit der Neukonstruktion des Pulfrichschen Refraktometers lassen sich die Brechungswinkel bis auf eine halbe Minute genau bestimmen. Dadurch, dass die Flüssigkeitsgemische stets dieselbe Zeit im Refraktometer verblieben und dazu für die Konstanz der Temperatur durch Er-

zeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes gesorgt wurde, konnten die Temperaturschwankungen derart herabgesetzt werden, dass die Messungsfehler kaum $\pm 1'$ übersteigen dürften. Diese eine Minute würde aber bei den betreffenden Versuchsreihen folgende Fehler der Gehaltsbestimmungen bewirken:

Tabelle 2.

Tabelle 4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\pm$ % 0·48	0·36	0·22	0·38	0·14	0·14	0·16	0·14	0·10	0·12	0·12	0·22	0·90

Dazu sind noch jene Fehler hinzuzuaddieren, welche bei der graphischen Interpolation begangen werden, und die bei den einzelnen Versuchsreihen folgende Grenzen kaum überschreiten dürften:

Tabelle 3.

Tabelle 4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\pm$ % 0·02	0·02	0·02	0·02	0·10	0·05	0·01	0·05	0·60	0·05	0·05	0·02	0·02

Die Zahlen dieser beiden Tabellen geben nicht die relativen prozentischen Fehler jeder Analyse an, sondern die absoluten Beträge, um welche die berechneten Prozentgehalte vermindert oder vergrössert werden sollten; d. h. ist dieser Fehler beispielsweise $= \pm 0{\cdot}5$ %, so macht dies für ein 50-prozentiges Gemenge einen relativen Fehler von ± 1 %, dagegen für ein 5-prozentiges Gemisch bereits einen Fehler von 10 % aus.

c. Die methodischen Fehler.

Ausser den genannten zufälligen Messungsfehlern sind noch die systematischen oder methodischen zu berücksichtigen. Deren Betrag lässt sich nicht genau angeben, höchstens können ihre wahrscheinlichen Ursachen genannt und der eventuelle Einfluss auf die Ergebnisse der Messungen kurz charakterisiert werden. Eine der Ursachen solcher systematischen Fehler bestand unzweifelhaft darin, dass man für die Destillationen noch viel zu kleine Flüssigkeitsquantitäten (100 bis 120 ccm) verwendete. Es hatte sich nämlich mit der Zeit herausgestellt, dass bei Gemischen mit steil verlaufenden Dampfdruckkurven die Zusammensetzung der Lösungen während der Dauer einer Destillation messbar verändert wurde, was durch das Steigen der Siedetemperatur (in manchen Fällen sogar bis um 0·08°) zum Vorschein kam. Zweitens war der Dampfraum bei den benutzten Apparaten verhältnismässig klein (etwa 100 ccm), und da das Sieden ziemlich stürmisch vor sich ging, so konnte der entweichende Dampf viel mitgerissene Flüssigkeitsteilchen enthalten. Dadurch wurde aber die Zusammensetzung der Destillate wesentlich verändert, besonders bei Gemischen, die grössere Unterschiede

in der Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase zeigten. Schliesslich war auch die Dauer einer jeden Destillation verhältnismässig kurz (etwa 1 bis 3 Minuten), um Sicherheit zu gewähren, dass sich während dieser Zeit der Dampf mit der Lösung ins Gleichgewicht gesetzt hatte. Besonders bezieht sich dies auf Lösungen von Stoffen mit abnormen Dampfdichten, und ebenfalls auf solche, die aufeinander chemisch einwirken und Minima der Totaldampfdruckkurven zeigen.

Durch diese Umstände wurde die Genauigkeit der Dampfdruckmessungen besonders an derartigen Gemischen beeinträchtigt, in welchen der eine Bestandteil stark überwog, also deren Zusammensetzung sich den Molenbrüchen $x = 0$ und $x = 1$ näherte.

4. Das Untersuchungsmaterial.

Alle untersuchten Flüssigkeiten wurden von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Mit Ausnahme des Pyridins waren dies die sogenannten chemisch reinen Präparate. Vor dem Gebrauch wurden sie getrocknet (je nach den Umständen entweder mit *Na*, $CuSO_4$ oder $CaCl_2$) und darauf mit einem Hempelschen Dephlegmator[1]) fraktioniert destilliert. Zu den Messungen verwendete man nur diejenige Hauptfraktion der Flüssigkeit, welche in einem Temperaturintervall von 0·1 bis 0·2°, höchstens bis 0·3° überdestillierte. Eine Ausnahme bildete das Pyridin, dessen Hauptfraktion, trotz mehrfacher Reinigung und Trocknung, in einem Temperaturintervall von etwa 0·7° überging.

5. Die experimentellen Daten.

Der Raumersparnis wegen gebe ich gesondert die Tabellen für die Brechungskoëffizienten synthetischer Flüssigkeitsgemische und darauf diejenigen, welche sich auf die Dampfdruckmessungen beziehen. Sowohl die ersten wie die zweiten sind in ihrer chronologischen Reihenfolge angeführt worden.

a. Die Brechungskoëffizienten synthetischer Gemische.

In diesen Tabellen wurde der gesamte analytische Hilfsapparat zusammengestellt. Die Überschriften der einzelnen Kolumnen sind selbstverständlich und bedürfen somit keiner weiteren Erklärung.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 502.

Tabelle 4.

Benzol + CCl_4. $t = 25{\cdot}2°$

Nr.	CCl_4 Gew. %	CCl_4 Mol %	n_D
1	0	0	1·49779
2	10·11	5·40	1·49542
3	17·79	9·90	1·49361
4	26·97	15·79	1·49132
5	34·82	21·33	1·48911
6	46·50	30·61	1·48544
7	58·76	42·03	1·48088
8	67·49	51·31	1·47711
9	74·71	60·00	1·47358
10	80·94	68·31	1·47028
11	86·90	77·09	1·46668
12	100	100	1·45767

Tabelle 5.

Benzol + Äthylenchlorid, $t = 25{\cdot}2°$

Nr.	$C_2H_4Cl_2$ Gew. %	$C_2H_4Cl_2$ Mol %	n_D
1	0	0	1·49779
2	10·16	8·19	1·49294
3	23·25	19·29	1·48641
4	30·30	25·54	1·48273
5	41·35	35·74	1·47696
6	49·40	43·52	1·47270
7	60·07	54·27	1·46687
8	60·44	54·65	1·46643
9	71·04	65·94	1·46041
10	78·81	74·58	1·45572
11	90·80	88·63	1·44842
12	100	100	1·44225

Tabelle 6.

CCl_4 + Äthylacetat. $t = 25{\cdot}2°$

Nr.	Acetat Gew. %	Acetat Mol %	n_D
1	0	0	1·45707
2	9·74	15·86	1·44305
3	20·10	30·26	1·43026
4	29·81	42·59	1·41936
5	39·99	53·78	1·40948
6	59·68	72·10	1·39362
7	69·44	79·88	1·38698
8	79·45	87·11	1·38082
9	89·98	93·75	1·37524
10	100	100	1·37012
11			

Tabelle 7.

CCl_4 + C_2H_5J. $t = 25{\cdot}2°$

Nr.	Jodid Gew. %	Jodid Mol %	n_D
1	0	0	1·45707
2	12·78	12·63	1·46385
3	21·16	20·94	1·46782
4	29·35	29·08	1·47201
5	40·29	39·96	1·47755
6	49·35	49·01	1·48239
7	60·77	60·44	1·48858
8	70·15	69·86	1·49375
9	80·03	79·80	1·49901
10	90·23	90·11	1·50469
11	100	100	1·51009

Tabelle 8.

Äthylacetat + Äthyljodid. $t = 25{\cdot}2°$

Nr.	Jodid Gew. %	Jodid Mol %	n_D
1	0	0	1·37003
2	11·88	7·08	1·37683
3	20·93	13·00	1·38285
4	30·65	19·98	1·39024
5	40·82	28·04	1,39925
6	50·59	36·65	1·40948
7	60·37	46·26	1·42181
8	69·95	56·81	1·43628
9	80·03	69·35	1·45507
10	95·87	92·91	1·49598
11	100	100	1·51005
12			

Tabelle 9.

Essigsäure + Benzol. $t = 25{\cdot}2°$

Nr.	Gew. % $C_2H_4O_2$	Mol % $2(C_2H_4O_2)$	n_D
1	0	0	1·49797
2	4·92	3·28	1·49117
3	9·93	6·69	1·48438
4	19·73	13·78	1·47107
5	30·21	21·96	1·45727
6	40·05	30·28	1·44436
7	50·02	39·42	1·43151
8	60·03	49·41	1·41896
9	70·05	60·32	1·40622
10	80·04	72·27	1·39382
11	90·03	85·44	1·38176
12	100	100	1·36994

Tabelle 10.

Essigsäure und Toluol. $t = 25{\cdot}2°$

Nr.	$2(CH_3CO_2H)$ Gew. %	$2(CH_3CO_2H)$ Mol %	n_D
1	0	0	1·49366
2	4.69	3·64	1·48785
3	9·20	7·21	1·48224
4	19·75	15·87	1·46910
5	29·75	24·52	1·45667
6	40·27	34·08	1·44360
7	49·90	43·31	1·43166
8	60·11	53·61	1·41921
9	69·94	64·09	1·40691
10	79·88	75·27	1·39469
11	89·84	87·15	1·38242
12	100	100	1·37003

Tabelle 11.

Essigsäure und Pyridin. $t = 25{\cdot}2°$

$2(CH_3CO_2H)$ Gew. %	$2(CH_3CO_2H)$ Mol %	n_D
0	0	1·50695
4·62	5·99	1·50170
10·21	13·03	1·49523
20·30	25·12	1·48399
30·40	36·53	1·47284
40·40	47·17	1·46235
50·05	56·89	1·45277
60·07	66·46	1·44335
70·24	75·67	1·43312
79·80	83·87	1·42051
90·35	92·50	1·39891
100	100	1·37015

Tabelle 12.

Pyridin und Wasser. $t = 25{\cdot}2°$

Nr.	Wasser Gew. %	Wasser Mol %	n_D
1	0	0	1·50677
2	3·86	14·98	1·50137
3	8·61	29·26	1·49475
4	18·57	50·03	1·47976
5	28·50	63·64	1·46295
6	39·64	74·24	1·44306
7	49·03	80·85	1·42591
8	58·46	86·06	1·40874
9	68·82	90·64	1·38981
10	79·01	94·29	1·37122
11	88·23	97·05	1·35433
12	100	100	1·33266

Tabelle 13[1]).

CS_2 + Methylal. $t = 25{\cdot}4°$

Nr.	CS_2 Gew. u. Mol %	n_D
1	0	1·35064
2	10·14	1·36739
3	20·24	1·38556
4	30·45	1·40622
5	40·45	1·42831
6	50·28	1·45247

Tabelle 14.

CS_2 + Aceton. $t = 25{\cdot}4°$

CS_2 Gew. %	CS_2 Mol %	n_D
0	0	1·35625
10·58	8·28	1·37145
20·22	16·18	1·38698
30·38	24·98	1·40528
40·25	33·94	1·42536
50·29	43·56	1·44842

[1]) Da die Molekulargewichte des Schwefelkohlenstoffs und Methylals fast identisch sind (CS_2 = 76·12; $CH_2(OCH_3)_2$ = 76·08), so hatte ich die Molekularprozente = den Gewichtsprozenten gesetzt.

Nr.	CS_2 Gew. u. Mol %	n_D	CS_2 Gew. %	CS_2 Mol %	n_D
7	60·06	1·47892	60·21	53·57	1·47432
8	69·75	1·50863	70·23	64·25	1·50399
9	80·00	1·54264	79·78	75·08	1·53643
10	89·73	1·57937	89·94	87·20	1·57715
11	94·25	1·59829	95·30	93·96	1·60077
12	100	(1·62341)	100	100	(1·62341) [1]

Tabelle 15.

Chloroform + Aceton.

$t = 25·4°$

Nr.	Chloroform Gew. %	Chloroform Mol %	n_D
1	0	0	1·35625
2	10·75	5·54	1·36136
3	20·98	11·44	1·36675
4	31·22	18·09	1·37288
5	43·63	27·35	1·38148
6	52·84	35·28	1·38871
7	63·00	45·30	1·39784
8	73·10	56·93	1·40819
9	81·34	67·95	1·41772
10	92·12	85·06	1·43146
11	95·42	91·01	1·43603
12	100	100	1·44295

Tabelle 16.

Äthylen- und Propylenbromid.

$t = 25·4°$

Nr.	Propylenbromid Gew. %	Propylenbromid Mol %	n_D
1	0	0	1·53601
2	6·06	5·66	1·53466
3	19·74	18·63	1·53190
4	26·97	25·57	1·53048
5	32·10	30·55	1·52953
6	40·27	38·56	1·52797
7	51·64	49·83	1·52588
8	60·11	58·35	1·52430
9	69·72	68·17	1·52263
10	80·27	79·11	1·52081
11	90·64	90·01	1·51898
12	100	100	1·51745

b. Die Dampfdrucke der Gemische.

In folgenden Tabellen bedeutet t die Temperatur, bei welcher die Destillationen ausgeführt wurden. Die zweite Kolumne jeder Tabelle enthält die Brechungskoëffizienten und die dritte die daraus berechneten molekularprozentigen Gehalte der Flüssigkeitsgemische, ebenso die vierte Kolumne die Brechungskoëffizienten und die fünfte die Molekulargehalte der Destillate. Ferner sind in der sechsten Kolumne die beobachteten Totaldampfdrucke (π) und in der siebenten und achten die aus der Zusammensetzung der Destillate berechneten Teildrucke (P_1, P_2) der beiden Bestandteile angegeben worden.

[1] Da der Brechungskoëffizient des Schwefelkohlenstoffs im Pulfrichschen Refraktometer unmittelbar nicht bestimmt werden konnte, so hatte ich obigen Wert $n_{D\,25} = 1·62341$ einer Messung von Dufet (Bull. Soc. Minér. 8, 271. 1885) entnommen.

Tabelle 17.

Benzol und Tetrachlorkohlenstoff[1]). $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % CCl_4	n_D	Mol % CCl_4			
1	1·49779	0	—	—	268·0	0	268·0
2	1·49560	5·07	1·49485	6·93	272·2	18·9	253·3
3	1·49560	5·07	1·49494	6·70	271·6	18·2	253·4
4	1·49299	11·70	1·49189	14·57	277·6	40·5	237·1
5	1·49079	17·45	1·48935	21·14	281·3	59·5	221·8
6	1·49069	17·72	1·48930	21·26	281·7	59·9	221·8
7	1·48785	25·06	1·48636	28·83	285·6	82·4	203·2
8	1·48775	25·25	1·48621	29·22	285·2	83·4	201·8
9	1·48611	29·47	1·48448	33·65	288·3	97·0	191·3
10	1·48215	39·47	1·48059	43·57	295·2	128·6	166·6
11	1·48205	39·59	1·48048	43·85	293·9	128·9	165·0
12	1·47584	55·61	1·47466	58·60	301·3	176·6	124·7
13	1·47569	56·00	1·47466	58·60	301·0	176·4	124·6
14	1·47569	56·00	1·47466	58·60	300·7	176·2	124·5
15	1·47117	67·37	1·47038	69·26	305·5	211·5	94·0
16	1·47102	67·74	1·47028	69·60	305·0	212·2	92·8
17	1·46752	76·46	1·46702	77·68	306·7	238·2	68·5
18	1·46747	76·58	1·46697	77·83	306·9	238·9	68·0
19	1·45767	100	—	—	308·0	308·0	0

Tabelle 18.

Benzol und Äthylenchlorid[2]). $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % $C_2H_4Cl_2$	n_D	Mol % $C_2H_4Cl_2$			
1	1·49779	0	—	—	268·0	0	268·0
2	1·49351	7·16	—	—	265·5	—	—
3	1·49356	7·07	—	—	265·8	—	—
4	1·48887	15·00	1·49093	11·52	263·3	30·4	232·9
5	1·48887	15·00	1·49021	12·72	263·8	33·6	230·2
6	1·48059	29·27	1·48224	26·38	258·8	68·3	190·5
7	1·48059	29·27	1·48185	27·06	259·3	70·2	189·1
8	1·48030	29·79	1·48176	27·22	259·0	70·5	188·5
9	1·47373	41·56	1·47530	38·72	254·7	98·6	156·1
10	1·47368	41·65	1·47520	38·90	255·0	99·2	155·8
11	1·46791	52·15	1·46964	49·00	251·3	123·1	128·2
12	1·46781	52·34	1·46940	49·42	252·0	124·6	127·4
13	1·46056	65·66	1·46215	62·66	247·3	155·0	92·3
14	1·46056	65·66	1·46205	62·61	247·4	154·8	92·6

[1]) Für Benzol giebt Regnault (Mém. de l'Acad. **26,** 339. 1862) $p_{50} = 271{\cdot}4$, dagegen Young (Journ. Chem. Soc. **55,** 486. 1889) $p_{50} = 269{\cdot}0$.

Für Tetrachlorkohlenstoff ist nach Regnault $p_{50} = 314{\cdot}4$, nach Young (Trans. Chem. Soc. **59,** 911. 1891) $p_{50} = 308{\cdot}1$.

[2]) Aus Staedels (Ber. d. d. chem. Ges. **15,** 2559) Messungen hatte ich graphisch extrapoliert für Äthylenchlorid $p_{50} = 236{\cdot}0$, dagegen nach der von Bartoli und Stracciati (Atti Accad. di Catania (4) **2,** 1. 1890) gegebenen Interpolationsformel ergiebt sich $p_{50} = 231{\cdot}0$.

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % $C_2H_4Cl_2$	n_D	Mol % $C_2H_4Cl_2$			
15	1·45532	75·42	1·45662	72·96	244·1	178·1	66·0
16	1·45532	75·42	1·45657	73·07	243·9	178·1	65·7
17	1·44646	92·06	1·44702	91·00	238·7	217·2	21·5
18	1·44656	91·89	1·44707	90·72	238·3	216·2	22·1
19	1·44225	100	—	100	236·2	236·2	0

Tabelle 19.

Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat[1]). $t = 49·99°$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % Acet.	n_D	Mol % Acet.			
1	1·45707	0	—	—	306·0	0	306·0
2	1·44852	9·65	1·44727	11·07	311·2	34·4	276·8
3	1·44892	9·20	1·44737	10·95	312·3	34·2	278·1
4	1·44646	11·97	1·44506	13·54	314·6	42·6	272·0
5	1·44651	11·93	1·44516	13·43	315·7	42·4	273·3
6	1·43954	19·78	1·43833	21·16	316·5	67·0	249·5
7	1·43959	19·72	1·43853	20·95	315·2	66·0	249·2
8	1·43803	21·49	1·43693	22·74	317·8	72·3	245·5
9	1·43823	21·27	1·43728	22·34	317·7	71·0	246·7
10	1·42816	32·65	1·42831	32·48	317·1	103·0	214·1
11	1·42811	32·69	1·42806	32·75	318·8	104·4	214·4
12	1·42811	32·57	1·42821	32·60	318·7	103·9	214·8
13	1·41941	42·50	1·42161	40·00	316·1	126·5	189·6
14	1·41931	42·61	1·42151	40·15	315·6	126·7	188·9
15	1·40420	59·84	1·40740	56·18	311·5	175·0	136·5
16	1·40391	60·17	1·40716	56·43	311·4	175·8	135·6
17	1·39682	68·38	1·40053	64·03	306·9	196·5	110·4
18	1·39663	68·59	1·40038	64·21	307·2	197·2	110·0
19	1·39130	74·81	1·39513	70·30	303·3	213·2	90·1
20	1·39101	75·14	1·39483	70·64	303·3	214·2	89·1
21	1·38631	80·64	1·38991	76·38	299·1	228·4	70·7
22	1·38603	80·98	1·38971	76·62	298·9	229·0	69·9
23	1·38272	84·88	1·38595	81·00	295·9	239·7	56·2
24	1·38247	85·16	1·38560	81·45	295·4	240·5	54·9
25	1·37012	100	—	—	280·5	280·5	0

[1]) Für Äthylacetat hatte ich aus Schumanns Messungen (Wied. Ann. **12**, 40. 1881) graphisch interpoliert $p_{50} = 280·0$ und aus den Messungen von Naccari und Pagliani (Nuovo Cim. (3) **10**, 49. 1881) ebenfalls graphisch interpoliert $p_{50} = 299·0$, dagegen nach der Interpolationsformel von Bartoli (l. c.) ergiebt sich $p_{50} = 283·8$.

Anmerkung zu Tabelle 20 auf Seite 150:

Infolge eines Unfalles konnte diese Untersuchung nicht zu Ende geführt werden, da inzwischen die betreffenden Präparate verbraucht wurden. Für Äthyljodid bestimmte Regnault (loc. cit.) $p_{50} = 364·0$. Es scheinen aber die Regnaultschen Messungen für Äthyljodid ebenso wie für Chloroform falsch zu sein, da er dieselben an nicht genügend reinen Präparaten ausgeführt hatte.

Tabelle 20.

Tetrachlorkohlenstoff und Äthyljodid[1]). $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % Jodid	n_D	Mol % Jodid			
1	1·45707	0	—	0	306·3	0	306·3
2	1·45907	3·64	1·45977	4·92	311·1	15·3	295·8
3	1·45912	3·73	1·45977	4·92	310·8	15·3	295·5
4	1·46186	8·84	1·46335	11·69	319·0	37·3	281·7
5	1·46210	9·29	1·46370	12·38	319·6	39·6	280·0
6	1·46722	19·66	1·46940	24·04	329·0	79·1	249·9
7	1·46732	19·85	1·46979	24·81	331·0	82·1	248·9
8	1·47151	28·21	1·47382	32·71	338·5	110·7	227·8
9	1·47166	28·50	1·47392	32·90	337·9	111·2	226·7
10	1·47765	40·08	1·47980	44·14	345·7	152·6	193·1
11	1·47775	40·26	1·47990	44·33	346·7	153·7	193·0
12	1·48256	49·33	1·48419	52·37	350·7	183·7	167·0
13	1·48282	49·83	1·48409	52·19	351·2	183·2	168·0
14	1·51009	100	—	—	354·0		—

Tabelle 21.

Äthylacetat und Äthyljodid. $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	Lösung		Destillat		π_1	P_1	P_2
	n_D	Mol % Jodid	n_D	Mol % Jodid			
1	1·37003	0	—	—	280·4	0	280·4
2	1·37547	5·79	1·37921	9·51	294·1	28·0	266·1
3	1·37571	6·01	1·37978	10·07	294·5	29·6	264·9
4	1·38067	10·95	1·38736	17·28	305·0	52·7	252·3
5	1·38129	12·01	1·38832	18·18	304·6	55·4	249·2
6	1·38327	13·46	1·39092	20·58	308·9	63·6	245·3
7	1·38380	14·07	1·39168	21·27	308·6	65·6	243·0
8	1·38933	19·18	1·39867	27·50	319·1	87·7	231·4
9	1·39000	19·74	1·39955	28·26	320·1	90·4	229·7
10	1·39275	22·24	1·40283	31·09	324·2	100·8	223·4
11	1·39421	23·53	1·40425	32·30	326·2	105·4	220·8
12	1·40185	30·27	1·41210	38·75	335·2	129·9	205·3
13	1·40259	30·87	1·41285	39·28	335·8	131·9	203·9
14	1·41017	37·18	1·42051	45·27	343·3	155·4	187·9
15	1·41086	37·73	1·42061	45·35	343·7	155·9	187·8
16	1·42131	45·88	1·42991	52·24	350·7	183·2	167·5
17	1·43342	54·78	1·44049	59·67	357·5	213·3	144·2
18	1·43392	55·14	1·44064	59·82	357·3	213·7	143·6
19	1·44581	63·32	1·45022	66·21	361·4	239·3	122·1
20	1·44616	63·49	1·44992	66·04	362·0	239·1	122·9
21	1·46191	73·88	1·46275	74·00	363·5	268·9	94·6
22	1·47740	82·53	1·47589	81·68	363·5	296·9	66·6
23	1·47740	82·53	1·47510	81·28	363·5	295·4	68·1
24	1·49246	90·98	1·48963	89·45	360·7	322·5	38·2
25	1·51005	100	—	—	353·4	353·4	0

[1]) Siehe Anmerkung auf voriger Seite.

Tabelle 22.

Essigsäure und Benzol[1]). $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
1	1·49797	0	—	0	267·1
2	1·49541	1·70	1·49597	1·45	265·9
3	1·49227	4·13	1·49409	2·80	265·2
4	1·49094	5·04	1·49361	3·15	264·4
5	1·48399	9·96	1·49067	5·28	261·1
6	1·47912	13·77	1·48870	6·72	259·0
7	1·46959	20·88	1·48539	9·16	250·2
8	1·46365	25·35	1·48358	10·48	245·2
9	1·45007	35·66	1·47976	13·30	236·0
10	1·44265	41·36	1·47739	15·07	228·0
11	1·43969	43·65	1·47580	16·25	224·3
12	1·41220	65·30	1·46523	24·15	189·5
13	1·40879	68·01	1·46388	25·17	184·0
14	1·40327	72·42	1·45927	28·66	175·3
15	1·38403	88·09	1·43412	(47·97)	126·0
16	1·37168	98·51	1·38622	86·27	68·0
17	1·37054	99·49	1·37641	(94·46)	59·2
18	1·36994	100	—	100	55·4

Tabelle 23.

Essigsäure und Toluol[2]). $t = 69{\cdot}94°$

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
1	1·49366	0	1·49366	0	201·0
2	1·49313	0·43	1·49170	1·58	202·0
3	1·49170	1·60	1·48901	3·75	206·2
4	1·49079	2·31	1·48742	5·03	207·4
5	1·48863	4·06	1·48418	7·64	211·1
6	1·48853	4·14	1·48399	7·79	210·7

[1]) Die Gehalte der Gemische an Essigsäure wurden in diesem Falle, ebenso wie auch in den folgenden Tabellen 23, 24 und 25 nur in Gewichtsprozenten angegeben, da der Essigsäure im Dampfe ein wechselndes Molekulargewicht zukommt. Den Dampfdruck der reinen Essigsäure bei 50° bestimmte Landolt (Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **6** 129. 1868) zu 66·0 mm, dagegen Schmidt (Diese Zeitschr. **7**, 433. 1891) = 54·0 mm und Ramsay und Young (Journ. Chem. Soc. **49**, 790. 1886) = 56·6 mm. Die Brechungskoëffizienten der Destillate in dieser, wie auch in den folgenden Tabellen 23—26 stellen das Mittel von zwei aufeinander folgenden Fraktionen dar.

[2]) Für Essigsäure fanden: Landolt (loc. cit.) $p_{70} = 142{\cdot}0$, Schmidt (loc. cit.) $p_{70} = 130{\cdot}2$ und Ramsay und Young (loc. cit.) $p_{70} = 136{\cdot}0$. Für Toluol hatte ich graphisch aus den Messungen von Neubeck (Diese Zeitschrift **1**, 656. 1887) $p_{70} = 203{\cdot}5$ interpoliert, dagegen aus den Messungen von Naccari und Pagliani (Nuovo Cim. (3) **10**, 49) $p_{70} = 139{\cdot}0$.

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
7	1·48525	6·78	1·47958	11·27	214·6
8	1·48491	7·05	1·47924	11·66	215·5
9	1·48350	8·18	1·47767	12·89	216·6
10	1·48185	9·51	1·47600	14·22	216·6
11	1·47559	14·55	1·47005	18·99	220·6
12	1·47147	17·85	1·46663	21·74	222·7
13	1·46474	23·26	1·46176	25·65	224·3
14	1·46414	23·74	1·46131	26·02	224·6
15	1·46215	25·34	1·46006	27·01	225·1
16	1·45547	30·71	1·45587	30·38	225·8
17	1·45052	34·69	1·45307	32·65	225·0
18	1·44345	40·38	1·44922	35·74	224·0
19	1·44004	43·15	1·44747	37·15	223·4
20	1·43282	48·96	1·44370	40·18	221·3
21	1·42666	53·95	1·44049	42·78	218·9
22	1·41622	62·38	1·43462	47·51	213·5
23	1·40543	71·14	1·42771	53·09	204·9
24	1·39586	78·91	1·41981	59·48	195·6
25	1·38375	88·79	1·40513	71·37	175·3
26	1·37003	100	1·37003	100	136·5

Tabelle 24.

Essigsäure und Toluol[1]). $t = 80·05°$

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
1	1·49366	0	1·49366	0	294·0
2	1·49141	1·82	1·48805	4·55	302·2
3	1·48853	4·14	1·48330	8·34	308·4
4	1·48568	6·44	1·47952	11·38	313·7
5	1·48287	8·70	1·47623	14·02	317·5
6	1·47937	11·44	1·47280	16·79	321·7
7	1·47594	14·24	1·46960	19·35	324·2
8	1·46355	24·21	1·46016	26·94	331·7
9	1·45512	31·00	1·45487	31·19	333·3
10	1·45507	31·04	1·45492	31·17	333·6
11	1·45387	32·00	1·45427	31·67	333·0
12	1·44626	38·14	1·45007	35·06	332·1
13	1·43853	44·36	1·44636	38·04	331·0
14	1·42971	51·47	1·44190	41·64	326·8
15	1·42031	59·07	1·43723	45·40	320·5
16	1·41136	66·33	1·43202	49·61	312·1
17	1·38290	89·43	1·40523	71·30	260·5
18	1·37992	91·88	1·39965	75·82	250·1
19	1·37445	96·37	1·38543	87·39	229·3
20	1·37381	96·91	1·38351	88·97	225·3
21	1·37367	97·03	1·38253	89·77	224·4
22	1·37306	97·50	1·38139	90·71	222·6
23	1·37095	99·22	1·37376	96·96	210·4
24	1·37003	100	1·37003	100	206·0

[1]) Die Dampfdrucke der Essigsäure bestimmten: Landolt (loc. cit.) $p_{80} = 204·3$, Schmidt (loc. cit) $p_{80} = 194·8$, Ramsay und Young (loc. cit.) $p_{80} = 202·3$.

Tabelle 25.

Essigsäure und Pyridin[1]. $t = 80{\cdot}05°$

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
1	1·50677	0	1·50677	0	238·9
2	1·48000	23·70	1·50399	2·43	153·6
3	1·47093	32·05	1·49930	6·52	123·5
4	1·46395	38·74	1·48912	15·50	104·1
5	1·45972	42·82	1·47863	24·90	94·6
6	1·45397	48·72	1·46232	40·34	86·4
7	1·44722	55·87	1·44454	58·70	84·6
8	1·44335	59·98	1·43415	69·19	87·0
9	1·44245	60·86	1·43242	70·80	88·9
10	1·43302	70·24	1·40141	89·20	104·0
11	1·42221	78·64	1·38025	96·74	128·2
12	1·41116	84·82	1·37367	98·75	153·2
13	1·40299	88·52	1·37228	99·17	169·6
14	1·39188	92·83	1·37122	99·56	186·4
15	1·38304	95·73	1·37086	99·67	196·7
16	1·37021	100	1·37021	100	206·5

Tabelle 26.

Pyridin und Wasser[2]. $t = 80{\cdot}05°$

Nr.	Lösung		Destillat[3]		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % H_2O	n_D	Mol % H_2O			
1	1·50677	0	1·50677	0	238·9	0	238·9
2	1·50273	10·82	1·49127	34·88	312·9	109·1	203·8
3	1·49976	18·53	1·48215	47·38	344·7	163·3	181·4
4	1·49674	25·27	1·47364	55·44	367·8	203·9	163·9
5	1·49551	27·58	1·47290	56·00	373·8	209·3	164·5
6	1·48351	45·87	1·45757	66·54	415·2	276·3	138·9
7	1·47097	57·59	1·44912	71·22	431·0	307·0	124·0
8	1·45787	66·36	1·44305	74·40	439·1	325·8	113·3
9	1·43257	78·42	1·43979	75·58	441·0	333·3	107·7
10	1·41612	83·95	1·43833	76·22	440·6	335·9	104·7
11	1·39780	89·12	1·43773	76·46	437·9	334·8	103·1
12	1·38015	92·68	1·43462	77·65	432·7	336·0	96·7
13	1·36521	95·42	1·43312	78·22	428·9	335·5	93·4
14	1·33351	99·82	1·35106	97·55	356·8	348·0	8·8
15	1·33266	100	1·33266	100	355·0	355·0	0

Meine Essigsäure stammte von der vorigen Messung, hatte also inzwischen etwas Feuchtigkeit angezogen und zeigte deshalb auch einen höheren Dampfdruck. Für Toluol hatte ich graphisch interpoliert aus den Messungen von **Neubeck** (loc. cit.) $p_{80} = 295{\cdot}0$ und von **Naccari** und **Pagliani** (loc. cit.) $p_{80} = 203{\cdot}5$.

[1]) Die Dampfdrucke des Pyridins hatte meines Wissens nur **G. Kahlbaum** (Siedetemperatur und Druck, Seite 67. Leipzig 1885) untersucht, seine Messungen gehen aber nur bis 50° und gestatten somit keine zuverlässige Extrapolation.

[2]) Der Dampfdruck des Wassers beträgt nach **Landolt-Börnstein** (Phys. chem. Tabellen (2. Aufl.). Berlin 1894) bei 80° 354·9 mm.

[3]) Die aufeinanderfolgenden Fraktionen zeigten meistenteils zu grosse Unterschiede in der Zusammensetzung, als dass man diese Messungen für exakt auffassen könnte.

Tabelle 27.

Schwefelkohlenstoff und Methylal[1]). $t = 35{\cdot}17°$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % CS_2	n_D	Mol % CS_2			
1	1·35064	0	—	0	587·7	0	587·7
2	1·35840	4·89	1·36521	8·90	612·8	54·5	558·3
3	1·35870	5·04	1·36553	9·06	613·9	55·6	558·3
4	1·36766	10·30	1·37977	17·13	638·4	109·3	529·1
5	1·36821	10·59	1·38081	17·66	639·4	112·9	526·5
6	1·37838	16·40	1·39324	24·18	659·9	159·5	500·4
7	1·37888	16·63	1·39435	24·73	660·3	163·2	497·1
8	1·39926	27·10	1·41438	34·23	686·0	234·8	451·2
9	1·39965	27·28	1·41508	34·55	686·1	237·0	449·1
10	1·41538	34·70	1·42686	39·80	696·6	277·6	419·0
11	1·41593	34·90	1·42751	40·08	696·8	279·4	417·4
12	1·42506	39·01	1·43322	42·51	700·5	297·8	402·7
13	1·42521	39·07	1·43387	42·78	700·3	299·5	400·8
14	1·44019	45·36	1·44230	46·22	702·8	324·8	378·0
15	1·44034	45·42	1·44245	46·27	703·5	325·6	377·9
16	1·44044	45·47	1·44305	46·53	703·3	327·3	376·0
17	1·45017	49·38	1·44797	48·51	701·8	340·4	361·4
18	1·45032	49·46	1·44802	48·55	701·0	340·2	360·8
19	1·46116	53·62	1·45417	50·94	701·3	357·2	344·1
20	1·46196	53·93	1·45447	51·06	699·4	357·2	342·2
21	1·48015	60·48	1·46375	54·60	695·9	380·0	315·9
22	1·48088	60·71	1·46464	54·93	695·2	381·9	313·3
23	1·50258	67·80	1·47589	59·00	686·0	404·8	281·2
24	1·50390	68·27	1·47716	59·44	684·8	407·0	277·8
25	1·52010	73·30	1·48636	62·59	676·4	423·4	253·0
26	1·52166	73·77	1·48742	62·90	674·4	424·3	250·1
27	1·53931	79·04	1·49821	66·44	663·3	440·8	222·5
28	1·54100	79·50	1·50019	67·06	660·0	442·6	217·4
29	1·55692	83·98	1·51161	70·65	646·2	456·4	189·8
30	1·55857	84·45	1·51338	71·23	643·0	458·1	184·9
31	1·56339	85·73	1·51853	72·81	634·7	462·2	172·5
32	1·58488	91·08	1·54100	79·50	606·0	481·8	124·2
33	1·58678	91·53	1·54427	80·47	600·5	483·4	117·1
34	1·60389	95·54	1·57453	88·52	566·1	501·0	65·1
35	1·60557	95·99	1·57650	89·94	562·3	500·0	62·3
36	(1·62341)	100	—	—	514·5	514·5	0

Tabelle 28.

Schwefelkohlenstoff und Aceton[2]). $t = 35{\cdot}17°$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % CS_2	n_D	Mol % CS_2			
1	1·35625	0	—	—	343·8	0	343·8
2	1·36771	6·24	1·40542	25·06	441·7	110·7	331·0

[1]) Für Schwefelkohlenstoff geben Regnault (loc. cit.) $p_{35} = 521{\cdot}4$, Wüllner und Grotrian (Wied. Ann. **11**, 556) $p_{34{\cdot}92} = 522{\cdot}8$, und nach einer Interpolationsformel von Batteli (Physik. Revue **1**, 641. 1892) $p_{35} = 513{\cdot}8$. Für Methylal existieren keine Messungen.

[2]) Für Aceton bestimmte Regnault (loc. cit.) $p_{35} = 345{\cdot}1$.

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % CS_2	n_D	Mol % CS_2			
3	1·36857	6·70	1·40913	26·74	447·5	119·7	327·8
4	1·36926	7·11	1·41027	27·24	451·8	123·1	328·7
5	1·37889	12·12	1·43482	37·94	505·2	191·7	313·5
6	1·38124	13·30	1·44004	40·12	514·8	206·5	308·3
7	1·39178	18·57	1·45637	46·66	553·8	258·4	295·4
8	1·39454	19·91	1·46066	48·34	562·5	271·9	290·6
9	1·39648	20·85	1·46503	50·05	567·3	283·9	283·4
10	1·41106	27·61	1·47559	54·03	598·5	323·3	275·2
11	1·41354	28·69	1·47691	54·52	602·9	328·7	274·2
12	1·42791	35·02	1·48525	57·59	622·2	358·3	263·9
13	1·42906	35·51	1·48621	57·95	623·4	361·3	262·1
14	1·44110	40·58	1·49151	59·86	634·1	379·6	254·5
15	1·44315	41·41	1·49237	60·15	635·1	382·1	253·0
16	1·45147	44·74	1·49456	60·94	640·6	390·4	250·2
17	1·45287	45·30	1·49589	61·41	641·8	394·2	247·6
18	1·46320	49·33	1·49882	62·42	646·0	403·2	242·8
19	1·46424	49·74	1·49915	62·54	646·2	404·1	242·1
20	1·48365	57·02	1·50418	64·33	652·0	419·4	232·6
21	1·48443	57·30	1·50445	64·41	652·5	420·3	232·2
22	1·49542	61·24	1·50705	65·29	653·9	426·9	227·0
23	1·49598	61·46	1·50742	65·43	653·6	427·7	225·9
24	1·49646	61·61	1·50761	65·50	653·6	428·1	225·5
25	1·51238	67·13	1·51147	66·88	655·0	438·0	217·0
26	1·51238	67·13	1·51138	66·77	654·9	437·3	217·6
27	1·52767	72·20	1·51579	68·27	654·6	446·9	207·7
28	1·52693	71·97	1·51614	68·36	654·6	447·5	207·1
29	1·56208	82·80	1·52728	72·07	645·1	464·9	180·2
30	1·59366	91·91	1·55229	79·89	614·1	490·7	123·4
31	1·59538	92·42	1·55352	80·29	610·3	490·0	120·3
32	1·59933	93·50	1·55876	81·81	601·3	491·9	109·4
33	1·60140	94·07	1·56143	82·61	595·5	492·0	103·5
34	1·60662	95·49	1·57036	85·23	582·1	496·2	85·9
35	1·60919	96·20	1·57728	87·23	574·2	500·8	73·4
36	1·61208	96·92	1·58338	89·02	564·0	502·0	62·0
37	(1·62341)	100	—	—	512·3	512·3	0

Tabelle 29.

Chloroform und Aceton[1]). $t = 35·17°$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % Chlor	n_D	Mol % Chlor			
1	1·35625	0	—	—	344·5	0	344·5
2	1·36166	5·88	1·35879	2·76	332·4	9·2	323·2
3	1·36180	6·03	1·35888	2·85	332·1	9·5	322·6
4	1·36730	12·03	1·36198	6·23	320·1	19·9	300·2
5	1·36757	12·32	1·36212	6·38	319·7	20·4	299·3
6	1·37297	18·18	1·36571	10·29	308·0	31·7	276·3
7	1·37330	18·53	1·36580	10·39	307·3	31·9	275·4

[1]) Für Chloroform giebt Regnault (loc. cit) $p_{35} = 303·5$. Diese Zahl ist sicher falsch, da Regnault selbst sagt, dass sein Chloroform nicht genügend rein war.

Nr.	Lösung n_D	Lösung Mol % Chlor	Destillat n_D	Destillat Mol % Chlor	π	P_1	P_2
8	1·38072	26·57	1·37224	17·38	291·6	50·7	240·9
9	1·38115	27·04	1·37214	17·27	290·5	50·2	240·3
10	1·38280	28·84	1·37390	19·17	286·1	54·9	231·2
11	1·38304	29·10	1·37409	19·38	285·7	55·4	230·3
12	1·38909	35·68	1·38020	26·02	273·5	71·2	202·3
13	1·38943	36·06	1·38062	26·46	273·1	72·3	200·8
14	1·38996	36·64	1·38138	27·29	272·2	74·3	197·9
15	1·39270	39·66	1·38508	31·32	267·4	83·7	183·7
16	1·39348	40·50	1·38555	31·83	266·9	85·0	181·9
17	1·39513	42·32	1·38732	33·76	263·2	88·9	174·3
18	1·39527	42·48	1·38770	34·17	263·1	89.9	173·2
19	1·40141	49·30	1·39629	43·60	255·7	111·5	144·2
20	1·40151	49·39	1·39644	43·75	255·4	111·8	143·6
21	1·40278	50·83	1·39808	45·57	252·9	115·3	137·6
22	1·40318	51·28	1·39877	46·35	252·7	117·1	135·6
23	1·40332	51·43	1·39897	46·57	252·8	117·8	135·0
24	1·40662	55·16	1·40386	52·04	250·8	130·5	120·3
25	1·40676	55·31	1·40416	52·37	249·4	130·6	118·8
26	1·40923	58·12	1·40765	56·32	248·4	139·9	108·5
27	1·41617	66·10	1·41791	68·17	248·8	169·6	79·2
28	1·41637	66·35	1·41801	68·29	249·2	170·2	79·0
29	1·42751	79·97	1·43192	85·66	261.9	224·4	37·5
30	1·42791	80·47	1·43166	85·36	262·6	224·2	38·4
31	1·43658	91·75	1·43934	95·35	280·1	267·1	13·0
32	1·43663	91·79	1·43909	95·00	279·5	265·6	13·9
33	1·44295	100	—	—	293·1	293·1	0

Tabelle 30.

Äthylenbromid und Propylenbromid[1]). $t = 85·05°$

Nr.	Lösung n_D	Lösung Mol % Prop.	Destillat n_D	Destillat Mol % Prop.	π	P_1	P_2
1	1·53601	0	—	—	172·6	0	172·6
2	1·53551	2·02	1·53555	1·85	171·0	3·2	167·8
3	1·53432	7·18	1·53457	6·06	168·8	10·2	158·6
4	1·53270	14·75	1·53326	12·09	165·0	19·9	145·1
5	1·53117	22·21	1·53198	18·22	161·6	29·4	132·2
6	1·52979	29·16	1·53091	23·50	158·7	37·3	121·4
7	1·52953	30·48	1·53082	23·96	158·9	38·1	120·8
8	1·52758	40·62	1·52880	34·25	154·6	52·9	101·7
9	1·52736	41·80	1·52875	34·51	153·4	52·9	100·5
10	1·52536	52·63	1·52671	45·28	149·6	67·7	81·9
11	1·52369	62·03	1·52487	55·35	143·3	79·3	64·0
12	1·52197	72·03	1·52303	65·86	140·5	92·5	48·0
13	1·52063	80·05	1·52148	74·94	136·8	102·5	34·3
14	1·51965	85·96	1·52023	82·45	133·9	110·4	23·5
15	1·51875	91·48	1·51907	89·50	130·9	117·1	13·8
16	1·51844	93·46	1·51862	92·31	130·2	120·1	10·1
17	1·51799	96·41	1·51799	96·41	128·4	123·8	4·6
18	1·51772	98·24	1·51754	99·39	127·3	126·5	0·8
19	1·51745	100	—		127·2	127·2	0

[1]) Für Äthylenbromid bestimmte Regnault (loc. cit.) $p_{85} = 172·9$, dagegen existieren für Propylenbromid keine Messungen.

Theoretischer Teil.

1. Geschichtliches.

Ausführlicher auf die Entwickelungsgeschichte unserer Kenntnisse von den Dampfdruckverhältnissen binärer Gemische einzugehen, würde heissen, von allbekannten Dingen zu reden. Denn bereits in den Abhandlungen von Duclaux[1]) und Konowalow[2]) findet man derartige geschichtliche Übersichten, und kürzlich hat Ostwald[3]) in seiner „Allgemeinen Chemie" diesen Gegenstand so erschöpfend bearbeitet, dass zu seiner kritischen Schilderung kaum etwas Neues beizusteuern wäre. Somit will ich den historischen Entwickelungsgang ganz flüchtig skizzieren und nur bei den bis jetzt wenig hervorgehobenen Verdiensten Daltons etwas länger verweilen.

Nach allem dem, was in der älteren Litteratur zu finden war, scheint Dalton derjenige gewesen zu sein, welcher die ersten experimentellen Beiträge zur Erforschung der Dampfdrucke von Flüssigkeitsgemischen geliefert hat. Angeregt durch meteorologische Fragen, hatte er das thermische Verhalten der Gas- und Dampfgemische experimentell untersucht und das nach ihm benannte „Partialdruckgesetz" gefunden, welches er folgendermassen formulierte: „in einer Mischung verschiedener, chemisch nicht aufeinanderwirkender Gase setzt sich der gesamte von der Mischung auf die Gefässwände ausgeübte Druck einfach aus der Summe der Partialdrucke jedes einzelnen Bestandteils zusammen[4])."

Dieses Gesetz ist für die Frage nach der Erforschung der Dampfdruckverhältnisse von Flüssigkeitsgemischen insofern von grosser Bedeutung gewesen, da mit seiner Hilfe Gay-Lussac[5]), gestützt auf die Beobachtungen von Liebig[6]), die Dampfdruckverhältnisse heterogener Gemische vollkommen erklärt hatte. Die Gay-Lussacschen Überlegungen sind so einfach und streng logisch, dass ich sie wörtlich anführen möchte: „Nach dem Daltonschen Gesetze — sagt er — hat der Dampf einer Flüssigkeit, der sich in einer Gasatmosphäre ent-

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **14**, 305 (1878).

[2]) Loc. cit., insbesondere die russische Dissertation, Seite 35. 40. Pt. Petersburg 1884.

[3]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) **1**, 643; **3**, 687.

[4]) J. Dalton, Gilb. Ann. **12**, 385 (1803); **15**, 21; ferner W. Whewell, Geschichte der induktiven Wissensch. **2**, 536—567. Stuttgart 1840, und B. Galitzine, Über das Daltonsche Gesetz. Strassburg 1890.

[5]) Ann. Chim. Phys. (1) **49**, 393 (1832); Pogg. Ann. **25**, 498 (1832).

[6]) Ann. Chim. Phys. (1) **49**, 184 (1832).

wickelt, dieselbe Spannung, als wenn er sich ins Vakuum entwickelte. Ist der Raum abgeschlossen, so addiert sich die Spannung das Dampfes zu derjenigen des Gases; ist er ausdehnbar, so dehnt sich das Gas so lange aus, bis seine Spannkraft, hinzugefügt zu der konstanten Spannkraft des Dampfes, dem äusseren Drucke das Gleichgewicht hält.

Im Falle, dass zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, die nebeneinander geschichtet sind, zum Sieden gebracht werden, so geschieht folgendes: der aus der unteren flüchtigeren Schicht sich entwickelnde Dampf der einen Flüssigkeit, angelangt in die zweite Flüssigkeit, bietet für die Dampfbildung derselben ein Vakuum. Und nun erfolgt die Dampfentwickelung der zweiten Flüssigkeit so lange, bis ihre Spannkraft, hinzugefügt zu derjenigen der ersten Flüssigkeit, welche sich aber inzwischen durch Dilatation vermindert hatte — dem Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält. Die Folge davon ist, dass die Siedetemperatur der oberen Flüssigkeit und mithin auch der unteren vermindert wird."

Die späteren experimentellen Untersuchungen von Magnus[1]), Regnault[2]), Pierre und Puchot[3]) und Konowalow[4]) hatten die Gay-Lussacsche Erklärung und ihre Folgerungen vollkommen bestätigt, — und die theoretischen Betrachtungen von Gibbs[5]), Konowalow[4]), Duhem[6]), Margules[7]), und Ostwald[8]) dieselbe erweitert und auf energetische Grundgesetze zurückgeführt[9]). —

---

[1]) Pogg. Ann. **38,** 481 (1836).

[2]) Rélation des expériences etc. (Mém. de l'Acad. de l'Institut de France 26, 715. 1862).

[3]) Ann. Chim. Phys. (4) **26, 145** (1872). [4]) Wied. Ann. **14,** 219 (1881).

[5]) Thermodynamische Studien, S. 117; ferner Duhem, Diese Zeitschrift 8, 337 (1891).

[6]) Dissolutions et mélanges. 3 Teile. Lille 1893—1894.

[7]) Sitzungsber. der Wiener Akad. (2) **104,** 1243 (1895).

[8]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1,** 645 (1891). — Wied. Ann. **63,** 336 (1897).

[9]) Neulichst wurden gegen den Konowalowschen Satz, nach welchem den Dämpfen zweier koëxistenten Flüssigkeitsschichten dieselbe Spannkraft und Zusammensetzung zukommt, gewisse Bedenken von M. Cantor (Wied. Ann. **67,** 683. 1899) ausgesprochen. Ohne auf dieselben näher einzugehen, will ich nur bemerken, dass die von Cantor aufgestellte Bedingung für das Zustandekommen dieses Satzes, dass nämlich die Oberflächenspannungen beider Schichten einander gleich werden, und die Spannung in ihrer gemeinsamen Fläche verschwinden muss, — durchaus nicht notwendig ist. Es genügt den Gleichgewichtsbedingungen, wenn die Summe der Oberflächenspannungen beider Schichten gegen Luft (Dampf) und gegen einander verschwindet. Dass dies in der That zutrifft, zeigten einige grobe Messungen, die ich mit Herrn v. Szyszkowski auf Dr. Luthers Veranlassung an dem heterogenen Gemisch Äther—Wasser angestellt hatte.

Nun rühren von Dalton noch einige Beobachtungen her, welche sich direkt auf homogene Flüssigkeitsgemische beziehen. So fand er z. B.: „dass bei Destillation einer verdünnten Salpetersäure zuerst fast nur Wasser übergeht, und dass sich der Kochpunkt der Säure zunehmend erhöht, bis er auf + 120° gestiegen ist, wo er stationär bleibt; das spezifische Gewicht der Säure ist dann 1·42, und sie destilliert nun unverändert über. Ist dabei der Kochpunkt der Säure niedriger als 120°, und ihr spezifisches Gewicht grösser als 1·42, so destilliert zuerst eine konzentriertere Säure über, indem der Kochpunkt bis zu 120° steigt, worauf die Säure in der Retorte wieder das spezifische Gewicht 1·42 hat. Eine Salpetersäure von diesem Wassergehalt enthält in runden Zahlen 60% Säure[1])."

Dasselbe Verhalten beobachtete er auch bei den wässerigen Lösungen der Salzsäure[2]).

Im Laufe der Zeit hatte man noch andere konstant siedende Säurelösungen kennen gelernt, und da die Konstanz des Siedepunktes damals als unzweideutiges Kriterium für das Vorhandensein eines chemischen Individuums galt, so wurden alle diese Gemische als lockere chemische Verbindungen, sogen. Hydrate, aufgefasst. Diese Meinung wurde besonders durch eine Untersuchung von Bineau[3]) unterstützt, welcher gefunden hat, dass die Siedepunkte solcher Lösungen in der That genügende Konstanz zeigen, und ihre Zusammensetzung, sowie diejenige der Destillate, bestimmten atomistischen Verhältnissen entspricht. Zwar hatten diesbezügliche Dampfdichtebestimmungen auf einen vollständigen Zerfall dieser Hydrate in ihre Komponenten gedeutet[4]), aber Bineau erklärt es in dem Sinne, dass die Hydrate sehr lockere Verbindungen wären und sich deshalb beim Übergang in die Gasphase zersetzen. Die Unzulässigkeit dieser Auffassung wurde später von Roscoe[5]) dargethan, welcher auf Grund sehr sorgfältiger Versuche gezeigt hatte, dass die Zusammensetzung jener Hydrate weder einfachen atomistischen Formeln entspricht, noch konstant sei, denn sie ändert sich ziemlich stark mit dem Drucke, bei welchem die betreffenden Lösungen destilliert werden. Trotzdem giebt es noch heute manche eifrige Anhänger der sogen.

[1]) Nach J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie (5. Aufl.) **1**, 512 (1843).

[2]) Nach Berzelius, loc. cit. S. 780.

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **7**, 257 (1843).

[4]) Später hatte ähnliche Dampfdichtemessungen Calm (Ber. d. d. chem. Ges. 12, 613. 1879) ausgeführt.

[5]) Roscoe und Dittmar, Lieb. Ann. **112**, 327 (1859). — Roscoe, Lieb. Ann. **116**, 203 (1860); **125**, 319 (1862); **121**, 353 (1861).

„Hydrattheorie“ [1]). Ohne auf diese Frage einzugehen, will ich nur bemerken, dass die Versuche von Roscoe keinen genügenden Aufschluss darüber geben, was eigentlich in der flüssigen Phase geschehe. Es ist wohl möglich, dass die beiden Stoffe A und B aufeinander wirken, unter Bildung einer chemischen Verbindung nach dem allgemeinen Schema $mA + nB \rightleftarrows AmBn$, und dass das betreffende Gleichgewicht durch Temperaturänderungen stark beeinflusst wird. —

Was noch Dalton anbetrifft, so bleibt es zu erwähnen, dass er die Siedepunkte von Wasser-Schwefelsäuregemischen zuerst systematisch untersucht [2]) und ausserdem die Siedepunkte von Äther-Alkoholgemischen gemessen hat [3]). In betreff dieser letzteren giebt er an, dass die Siedepunkte der Gemische zwischen denjenigen der reinen Flüssigkeiten liegen, sich aber aus dem Mischungsverhältnisse derselben nicht berechnen lassen. Wie man sieht, waren also Dalton bereits die meisten typischen Erscheinungen der Dampfdruckverhältnisse von Flüssigkeitsgemischen bekannt.

Die homogenen Flüssigkeitsgemische bildeten später den Gegenstand zahlreicher Experimentaluntersuchungen von Magnus [4]), Regnault [5]), Plücker [6]), Berthelot [7]), Wanklyn [8]), Wüllner [9]), Duclaux [10]), Brown [11]) u. a., welche die Erforschung der Abhängigkeit der Totaldampfdrucke von der Zusammensetzung der flüssigen Phase bezweckten, ohne jedoch diese Frage befriedigend zu lösen.

Dies gelang erst Konowalow [12]) in einer sowohl in theoretischer wie experimenteller Richtung ausgezeichneten Arbeit, welche im Kundtschen Laboratorium ausgeführt wurde. Konowalow wandte auf die Vorgänge der isothermen Destillation ein dem dritten Newtonschen Gesetz der Bewegung [13]) (Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung)

[1]) Siehe z. B. Mendelejew, Grundlagen der Chemie, S. 113 ff. Leipzig 1892.

[2]) Siehe Berzelius, Lehrbuch der Chemie (5. Aufl.) **1**, 479.

[3]) J. Dalton, Schweigg. Journ. **28**, 363 (1820).

[4]) Loc. cit., ferner Pogg. Ann. **112**, 408 (1861).

[5]) Loc. cit. [6]) Pogg. Ann. **92**, 193 (1854).

[7]) Ann. Chim. Phys. (4) **1**, 384 (1864); Lieb. Ann. **128**, 321 (1863).

[8]) Proceed. London Royal Society **12**, 53 (1863); Lieb. Ann. **128**, 328 (1863); Phil. Mag. (4) **45**, 129 (1873).

[9]) Pogg. Ann. **129**, 353 (1866).

[10]) Loc. cit. und Ann. Chim. Phys. (5) **3**, (1874).

[11]) Journ. Chem. Soc. **35**, 547 (1879); **39**, 517 (1881). Zusammengestellt im Chem. Centralblatt (3) **13**, 62. 75, 90 (1882). [12]) Loc. cit.

[13]) Siehe z. B. Maxwell Clerk, Substanz und Bewegung, S. 45 (1881). Es ist dies eine der ersten Anwendungen des später von van't Hoff (Études de Dynamique Chimique 1884, 162) formulierten Prinzips des beweglichen Gleichgewichts.

analoges Prinzip an, nämlich, dass bei einer isothermen Veränderung eines aus Dampf und Flüssigkeit bestehenden Gebildes, die Änderung des Druckes in entgegengesetztem Sinne der Änderung des Volumens erfolgen muss. Hieraus entwickelte er eine Theorie der Destillation, deren Konsequenzen experimentell bestätigt wurden.

Damit war die Frage, wenigstens in Bezug auf die Totaldampfdrucke, bis zu einem gewissen Grade erledigt. Dagegen hatte sich die experimentelle Forschung um die Beziehungen der Teildrucke zu einander und zu der Zusammensetzung der flüssigen Phase bis auf die letzten Zeiten nur wenig gekümmert. Die Aufklärung in dieser Richtung verdanken wir ausschliesslich der Thermodynamik.

Wie bereits früher erwähnt wurde, hatte Kirchhoff[1]) im Jahre 1858 den ersten erfolgreichen Versuch zur Begründung der Thermodynamik von Lösungen gethan. Unter anderem versuchte er, die Dampfdrucke des Wassers in Schwefelsäuregemischen aus den Mischungswärmen dieser Stoffe und ihren Dampfdrucken in reinem Zustande zu berechnen, wobei die Rechnung eine genügende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Regnault gezeigt hatte. Die thermodynamische Methode, welcher sich Kirchhoff zu diesem Zwecke bediente, war diejenige eines isothermen Kreisprozesses — nämlich der isothermen Destillation. Er stellte sich vor, die Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser auf zwei verschiedenen Wegen, das eine Mal direkt, — das andere Mal vermittelst der Destillation, ausgeführt zu haben, und ermittelte für beide Wege die betreffenden Energieänderungen[2]). Später hatte sich diese Methode als ein zweckmässiges und sehr zuverlässiges Hilfsmittel zur Ermittelung quantitativer Beziehungen zwischen verschiedenen Naturerscheinungen erwiesen, und es wurden ihr einige weitere analoge Verfahren von Helmholtz, van't Hoff, Nernst u. a. nachgebildet. Bei den Zeitgenossen fand sie aber nur wenig Beachtung, und ausser Wüllner[3]), der einen der Kirchhoffschen Sätze experimentell geprüft hatte, wurde von ihr kein weiterer praktischer Gebrauch gemacht.

Nun ist im Jahre 1873 die bahnbrechende Arbeit von Willard

[1]) Loc. cit.

[2]) Die ziemlich umständliche analytische Ableitung der Kirchhoffschen Originalabhandlung wurde später wesentlich vereinfacht von C. Neumann (Theorie der Wärme. Leipzig 1875) und in einer besonders anschaulichen Weise von Nernst (Theoretische Chemie 1893, 101) und M. Rosenberg (Actualités chimiques **3**, 109. 1898) entwickelt.

[3]) Pogg. Ann. **129**, 353 (1866).

Gibbs[1]) über das Gleichgewicht heterogener Stoffe erschienen, in welcher in die Thermodynamik neue Methoden eingeführt und die Thermodynamik chemischer Vorgänge auf breiter Grundlage entwickelt und durch die wichtigen Begriffe der Phase und des chemischen Potentials bereichert wurde[2]). In dieser Arbeit hatte Gibbs auch eine allgemeine Theorie der Flüssigkeitsgemische entwickelt. Dagegen über die uns näher interessierende Theorie der Dampfdrucke findet man bei ihm nur skizzenhaft einige wichtige Sätze angegeben[3]).

Es vergingen beinahe zwei Jahrzehnte, ehe die Gibbsschen Betrachtungen eine würdige Beachtung gefunden haben. Inzwischen hatte Helmholtz[4]) in seiner „Thermodynamik chemischer Vorgänge" den überaus fruchtbaren Begriff der freien Energie eingeführt, und kurz darauf begründete van't Hoff[5]) die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen. Angeregt durch die glänzenden Erfolge derselben, versuchten Planck[6]) und später Nernst[7]) eine Theorie der Dampfdrucke verdünnter Lösungen flüchtiger Stoffe zu entwickeln, welche von Winkelmann[8]) und Gerber[9]), später nochmals von Guglielmo[10]), einer experimentellen Prüfung unterzogen wurde.

Andererseits fanden die Helmholtzschen Ideen einen talentvollen Interpretator in Duhem[11]), welcher mit Hilfe des von ihm eingeführten Begriffes des „thermodynamischen Potentials", die verschiedenen Zweige der Physik und Chemie zu beherrschen versuchte. Duhem gebührt auch das Verdienst, zuerst[12]) eine vollkommene thermodynamische Theorie

---

[1]) Loc. cit., ferner französische Übersetzung von Le Chatelier. Paris 1899.

[2]) Vergl. darüber bei Helm, Energetik. Leipzig 1898, ferner bei Duhem, Bull. des Scienc. mathem. (2) **11** (1887) und Mécanique chimique **4**. Paris 1899. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **3**.

[3]) Vergl. Duhem, Diese Zeitschr. **8**, 337 (1891).

[4]) Sitzungsber. der Berliner Akad. der Wissensch. 1882, 22.

[5]) Loc. cit.

[6]) Diese Zeitschr. **2**, 405 (1888).

[7]) Diese Zeitschr. **8**, 124 (1891).

[8]) Wied. Ann. **39**, 1 (1890).

[9]) Über die Zusammensetzung der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen. Dissertation Wolfenbüttel 1892.

[10]) Rend. della R. Accad. dei Lincei **1** (1892).

[11]) Potentiel Thermodynamique. Paris 1886.

[12]) Im Jahre 1888 führte Le Chatelier in seiner Abhandlung: „Recherches sur les équilibres chimiques", S. 129. Paris 1888 (auch Ann. des Mines 1888) einen komplizierten analytischen Ausdruck, welcher die Beziehungen der Teildrucke zur Zusammensetzung, Mischungswärme und Temperatur darstellen sollte, an, hatte aber unterlassen, denselben eingehender zu diskutieren.

der Dampfdrucke binärer Gemische entwickelt zu haben[1]). Seine allgemeinen Betrachtungen über die Beziehungen der Teildrucke zur Zusammensetzung der Gemische wurden von Margules[2]) in eine der experimentellen Prüfung zugänglichere analytische Form gebracht und an konkreten Beispielen erläutert. Zu gleicher Zeit entwickelte ähnliche Differentialgleichungen Lehfeldt[3]), und später hatten noch Dolezalek[4]), Luther[5]) und Gahl[6]) andere Ableitungen der Margulesschen Beziehung gegeben, von denen sich die Luthersche durch ihre Einfachheit und Anschaulichkeit besonders auszeichnet. Ferner versuchte Gahl[6]) die Margulessche Differentialgleichung auf Gemische von drei Stoffen mit zwei, resp. drei unabhängigen Komponenten auszudehnen.

Zum Schluss muss noch auf die Fundamentaluntersuchungen von van der Waals[7]) über die Theorie der Gemische zweier Körper hingewiesen werden. Leider lässt sich aus seinen Betrachtungen kein einfacher analytischer Ausdruck für die Beziehungen der Teildrucke ableiten.

2. Diskussion der Resultate.

Die von Margules abgeleitete Beziehung zwischen den Partialdrucken und der Zusammensetzung der Gemische lautet folgendermassen:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x)}. \qquad (1)$$

In derselben bedeuten p_1 und p_2 die Teildrucke der Flüssigkeiten A und B und x und $(1-x)$ die Gehalte der flüssigen Phase an diesen Stoffen, ausgedrückt in Molenbrüchen[8]).

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1449 (1886); Ann. de l'École Normale (3) **4**, 9 (1887); (3) **6**, 152 (1889); ausführlich in Dissolutions et Mélanges, drei Teile. Lille 1893—1894 und im vierten Bande der Mécanique chimique. Paris 1899.

[2]) Sitzungsber. der Wiener Akad. (2) **104**, 1243 (1895).

[3]) Phil. Mag. (5) **40**, 402 (1895).

[4]) Diese Zeitschr. **26**, 321 (1898).

[5]) in Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Au.) **3**, 639.

[6]) Diese Zeitschr. **33**, 178 (1900).

[7]) Diese Zeitschr. **5**, 133 (1890); **8**, 189 (1891); ferner: Versl. der K. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam (4) **3**, 133 (1895); (4) **4**, 20. 82 (1896); (4) **5**, 342 (1897); (4) **7**, 239. 270. 404. 469 (1899).

[8]) Über die Definition des Molenbruches siehe Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) **3**, 612. Hier muss nur beachtet werden, dass die Molenbrüche auf das jeweilige Molekulargewicht (Normalgewicht) der betreffenden Stoffe in der Gasphase zu beziehen sind. Dies folgt unmittelbar aus der thermodynamischen Ableitung der Gleichung (1), weil dabei keine Oberflächenarbeiten, sondern allein

Für experimentelle Prüfung lässt sich diese Gleichung direkt verwenden, wenn man statt mit Differentialen mit endlichen Differenzen rechnen will, oder wenn man für eine Reihe korrespondierender Punkte der beiden Partialdruckkurven ihre Tangenten auf graphischem Wege ermittelt. Beide Verfahren sind aber ziemlich ungenau, und ihre Resultate können durch vorgefasste Meinungen in hohem Grade beeinflusst werden. Aus diesem Grunde hatte ich vorgezogen, die integrierte Form der Gleichung (1) zu prüfen.

Margules hatte bereits gezeigt, dass diese Differentialgleichung im allgemeinen nur dann integrierbar wird, wenn der funktionelle Zusammenhang zwischen den Grössen p_1, p_2 und x, $(1-x)$ gegeben ist. Ein Funktionenpaar, welches die Gleichung (1) erfüllt, wäre z. B.:

$$p_1 = P_1 . x^{\alpha}; \quad p_2 = P_2 (1-x)^{\alpha}, \tag{2}$$

worin P_1 und P_2 die Dampfdrucke der reinen Stoffe A und B bedeuten.

In dieser Form wurde die Gleichung (1) von Lehfeldt[1]) einer experimentellen Prüfung unterzogen, der in einzelnen Fällen eine genügende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten gefunden hat. Nun zeigte aber Margules[2]), dass diese Lösung der Gleichung (1) den physikalischen Bedingungen nicht vollkommen entspricht, und gab statt ihrer folgende, ganz allgemeine:

$$p_1 = P_1 . x^{\alpha_0} e^{\alpha_1 (1-x) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3},$$

$$p_2 = P_2 (1-x)^{\beta_0} e^{\beta_1 x + \frac{\beta_2}{2} x^2 + \frac{\beta_3}{3} x^3}. \tag{3}$$

In derselben bedeuten α und β Konstanten, zwischen denen zufolge der Differentialgleichung (1) die Beziehungen:

$$\beta_0 = \alpha_0 - \alpha_1 \qquad \beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3$$
$$\beta_1 = -\alpha_1 \qquad \beta_3 = -\alpha_3$$

bestehen, und wenn man noch die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes voraussetzt, durch folgende:

$$\alpha_0 = \beta_0 = 1; \qquad \alpha_1 = \beta_1 = 0$$

ergänzt werden. In den meisten Fällen kann man bereits mit zwei Konstanten eine genügende Annäherung an die Erfahrung erreichen, und somit bekommen die experimentell zu prüfenden Gleichungen fol-

---

Verdünnungsarbeiten in Betracht kommen, wird aber meistens nicht genügend betont. Diesem Umstande sind gewiss auch manche Missverständnisse, wie z. B. bei Raoult und Recoura (Diese Zeitschr. 5, 425. 1890) u. a. zuzuschreiben.

[1]) Lehfeldt, Phil. Mag. (5) 46, 42 (1898).

[2]) Loc. cit. Seite 1266.

gende Gestalt:

$$p_1 = P_1 x . e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3},$$

$$p_2 = P_2 (1-x) e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3}. \quad (4)$$

Zur Berechnung der Konstanten α, β kann entweder eine von den gemessenen Partialdruckkurven, z. B. diejenige für p_1, verwendet werden (mit diesen Konstanten berechnete Zahlenwerte der Teildrucke werden im Folgenden als „berechnet I“ bezeichnet), oder man bestimmt dieselben nach Margules aus den Tangenten an die Totaldampfdruckkurve (π) in den Punkten $x = 0$ und $x = 1$, vermittelst folgender Gleichungen:

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}\right) \log e = \log\left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_0 + P_2\right] - \log P_1$$

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6}\right) \log e = \log\left[P_1 - \left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_1\right] - \log P_2 \ldots\ldots \quad (5)$$

(im Folgenden unter „Berechnet II“ angeführte Werte).

Nun stellen die Gleichungen (4) nichts anderes vor als einfache Interpolationsformeln, und die genannten zwei Verfahren zur Ermittelung ihrer Konstanten (α, β) sind nur angenähert. Meistenteils kann man mit dieser ersten Annäherung auskommen, ist dies aber nicht der Fall, so bleibt nichts übrig, als die Zahlengrössen der Konstanten durch stufenweise Anpassung an die gemessenen Druckwerte zu ermitteln. Kommt man dabei mit einer einzigen Konstante aus, so lässt sich diese Anpassung sehr bequem und genau durchführen, dagegen bei zwei oder drei Konstanten wird sie umständlich und zeitraubend, weshalb ich dieses Verfahren nur in wenigen Fällen angewandt hatte. (Im Folgenden als „berechnet III“ gekennzeichnete Werte.)

a. Die einfachsten Fälle.

Verschwinden in den Gleichungen (4) die Konstanten α und β, so bekommt man folgende Ausdrücke:

$$p_1 = P_1 x$$
$$p_2 = P_2 (1-x),$$

welche zu der Beziehung:

$$\frac{\frac{p_1}{p_2}}{\frac{x}{1-x}} = \frac{P_1}{P_2} = \text{Konst.} = K \ldots\ldots \quad (6)$$

führen, d. h., dass das Konzentrationsverhältnis in der Dampfphase zu

demjenigen in der flüssigen Phase in einem konstanten Verhältnis steht. Wie Ostwald[1]) gezeigt hat, tritt dieser Fall dann ein, wenn der Löslichkeitskoëffizient dem Verhältnis der Konzentrationen (Dichten) der reinen Flüssigkeit im dampfförmigen und flüssigen Zustande gleich wird. Solche Fälle wurden bereits von Linebarger[2]) und Hartmann[3]) beobachtet, und ich konnte sie für die Gemische von Benzol mit Äthylenchlorid (Tab. 18, 31 und Fig. 7) und Propylenbromid mit Äthylenbromid (Tab. 30, 32, Fig. 8) konstatieren.

Tabelle 31.

Benzol[4]) und Äthylenchlorid[5]).
$t = 49{\cdot}99°$.

Nr.	Mole Chlorid	k
1	0·1500	(0·738)
2	0·1500	(0·826)
3	0·2927	0·866
4	0·2927	0·896
5	0·2979	0·881
6	0·4156	0·888
7	0·4165	0·892
8	0·5215	0·882
9	0·5234	0·889
10	0·6566	0·878
11	0·6566	0·876
12	0·7542	0·879
13	0·7542	0·884
14	0·9206	0·872
15	0·9189	0·863
	Mittel	0·880
	$P_1 : P_2$	0·881

Tabelle 32.

Propylen- und Äthylenbromid[6]).
$t = 85{\cdot}05°$.

Nr.	Mole Propylen	k
1	0·0202	(0·914)
2	0·0718	(0·834)
3	0·1475	0·795
4	0·2221	0·780
5	0·2916	0·746
6	0·3048	0·719
7	0·4062	0·761
8	0·4180	0·733
9	0·5263	0·745
10	0·6203	0·759
11	0·7203	0·749
12	0·8005	0·745
13	0·8596	0·767
14	0·9148	0·794
15	0·9346	(0·840)
16	0·9641	(1·000)
17	0·9254	(2·918)
	Mittel	0·758
	$P_1 : P_2$	0·737

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **3**, 613. [2]) Loc. cit.

[3]) Communication from the Physik. Laboratorium Leiden Nr. 43, 1898.

[4]) Für Benzol fand A. Grabowski (Berichte der Wiener Akad. (2) **53**, 84; Lieb. Ann. **138**, 17) die Dampfdichte = 2·675 (ber. 2·70), und auch im flüssigen Zustande wurde seine Molekulargrösse von Ramsay und Shields (Diese Zeitschr. **12**, 442. 1893) normal gefunden.

[5]) Die Dampfdichte des Äthylenchlorids wurde von Dumas (Ann. Chim. Phys. **48**, 185; **56**, 145) und Regnault (Ann. Chim. Phys. **58**, 301; **69**, 151; Lieb. Ann. **14**, 22; **28**, 85) zu 3·46—3·48 (ber. 3·422) bestimmt.

[6]) Für die Dampfdichte des Äthylenbromids giebt Ch. Gerhardt (Lehrbuch der organ. Chemie, deutsche Ausgabe 1854—1857, **2**, 244) den Wert 6·485 (ber. 6·50) an, und nach den Messungen von Eötvös (Wied. Ann. **27**, 452. 1886) ist auch seine Molekulargrösse im flüssigen Zustande normal. Über Propylenbromid liegen keine Messungen vor.

Wie man sieht, sind die Zahlen der dritten Kolumne für beide Gemische ziemlich konstant, und ihr Mittelwert nähert sich dem Verhältnis der Dampfdrucke reiner Flüssigkeiten. Bei den Bromiden (Tabelle 32) sind die Abweichungen vom Mittelwerte zwar bedeutend, zeigen aber keinen Gang. Bei diesem Flüssigkeitspaar waren aber auch die Messungsfehler viel grösser als bei den übrigen. Ich verfügte nämlich über geringe Quantitäten dieser Stoffe und hatte somit jedesmal höchstens 30—40 ccm derselben destilliert. Dazu waren noch die Brechungskoëffizienten beider Bromide nur wenig voneinander verschieden.

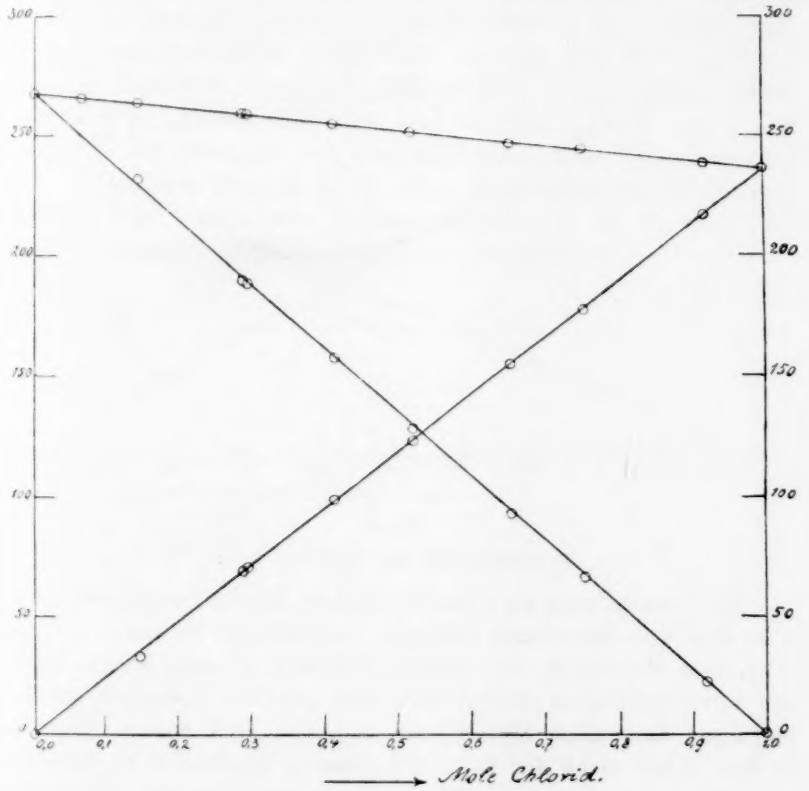


Fig. 7.
Benzol und Äthylenchlorid.

Aus den Tabellen 2, 3 lässt sich entnehmen, dass der absolute Fehler der Gehaltsbestimmungen bis $\pm$ 0·92 % betragen konnte. Betrachten wir nun den extremen Versuch Nr. 17 und setzen voraus, dass der Gehalt der Lösung um 0·75 % zu niedrig, dagegen derjenige des

Destillats um 0·75 % zu hoch gefunden wurde, und bringen diese Korrektionen in Rechnung, so bekommt man:

$$k = \frac{98{\cdot}64.1{\cdot}01}{98{\cdot}99.1{\cdot}36} = 0{\cdot}740.$$

Daraus folgt, dass die grossen Abweichungen der k-Werte vom Mittel in der Gegend von $x = 0$ und $x = 1$, vollkommen in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen.

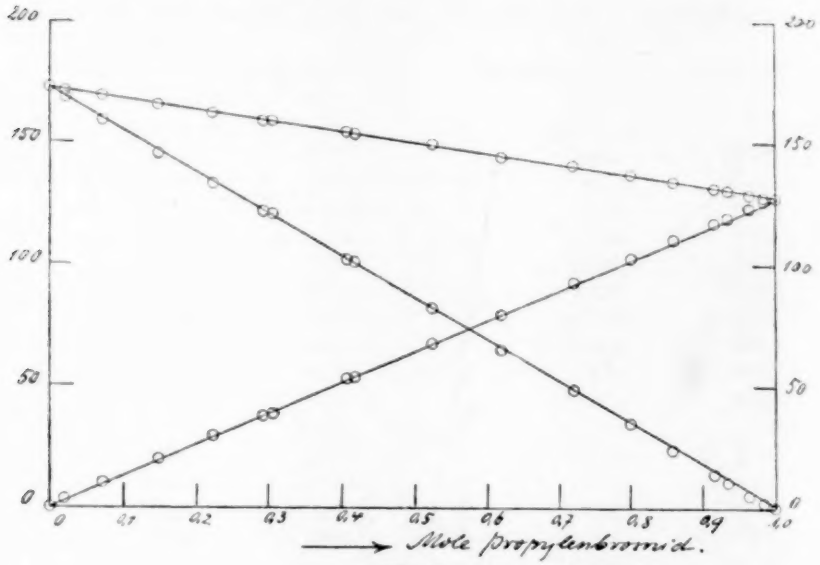


Fig. 8.

Propylenbromid und Äthylenbromid.

Die Untersuchung des Flüssigkeitspaares Äthylenpropylenbromid war in so fern vom besonderen Interesse, da seinerzeit Bauer[1]) behauptet hatte, dass diese Stoffe ein konstant siedendes Gemisch liefern, welches sich durch Destillation nicht trennen lasse und einen Siedepunkt zwischen denjenigen der reinen Flüssigkeiten zeige[2]). Nach meinen Messungen ist dies sicher nicht der Fall. Um aber jeden Zweifel zu beseitigen, hatte ich noch eine grössere Menge dieses Gemisches der fraktionierten Destillation (mit Benutzung des Hempelschen Dephlegmators) unter-

[1]) Lieb. Ann. Suppl.-Bd. 1, 250 (1861).

[2]) Einen ähnlichen Fall glaubt H. Kreis (Lieb. Ann. 224, 259. 1884) bei den Gemischen des Diphenylamins mit α-Naphtol beobachtet zu haben, Da nun aber die Siedepunkte dieser Stoffe sehr hoch (275—290°) liegen, so hatte ich es unterlassen, obige Angabe zu prüfen.

worfen. Nach achtfacher Wiederhohlung der ganzen Manipulation ist es gelungen, ca. $^3/_4$ des Gemisches in die beiden fast reinen Komponenten zu trennen.

b. Gemische von Flüssigkeiten mit normaler Dampfdichte.

Von denselben habe ich sieben Paare untersucht und die Resultate der Messungen und Berechnungen in folgenden Figuren (9—15) und Tabellen (33—39) zusammengestellt.

Zur Erläuterung der Figuren genügt es mitzuteilen, dass als Abscissen die Gehalte der Lösungen, ausgedrückt in Molenbrüchen, als Ordinaten die gemessenen Totaldrucke und die aus der Zusammensetzung der Destillate berechneten Teildrucke in mm gewählt wurden. Die punktierten Verbindungslinien sind zu dem Zwecke angebracht worden, um die Symmetrie der Teildruckkurven mehr hervortreten zu lassen. In manchen Figuren wurde neben der eigentlichen Totaldampfdruckkurve noch eine zweite Totaldampfdruckkurve als Funktion der Zusammensetzung des Dampfes punktiert aufgezeichnet[1]).

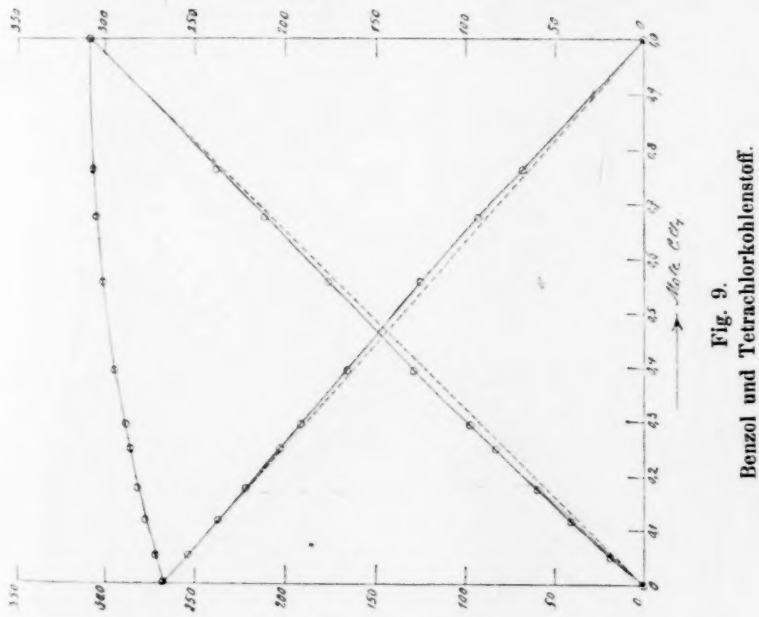


Fig. 9.
Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

[1]) Über die theoretische Verwertung derartiger Kurvenpaare vergleiche man Bakhuis Roozeboom (Diese Zeitschr. **30**, 385. 1899).

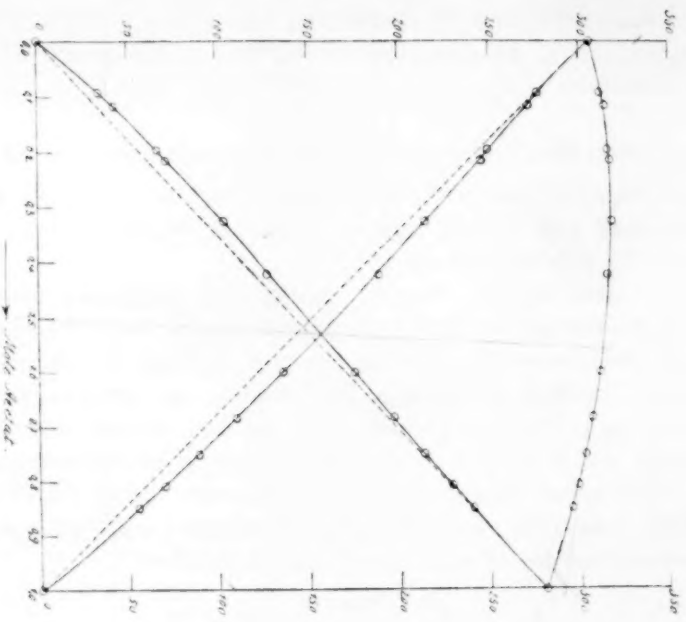


Fig. 10.
Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat.

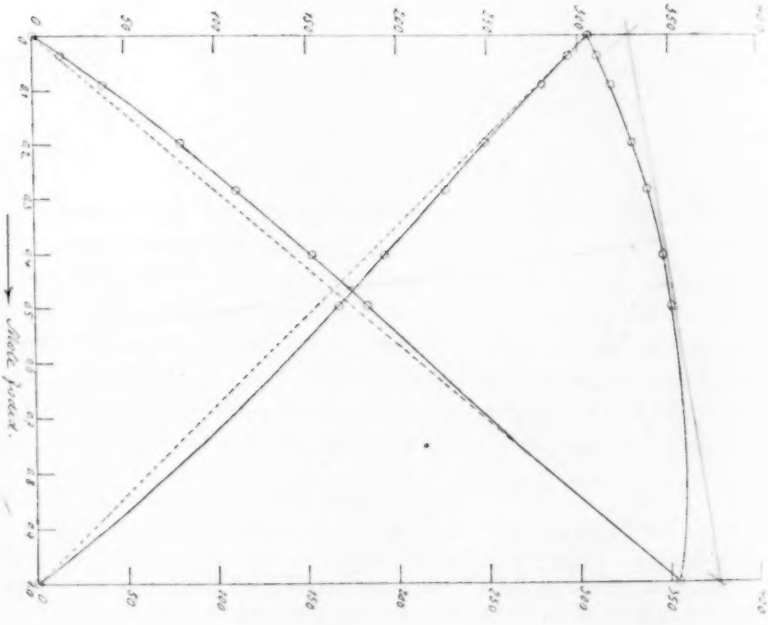


Fig. 11.
Tetrachlorkohlenstoff und Äthyljodid.

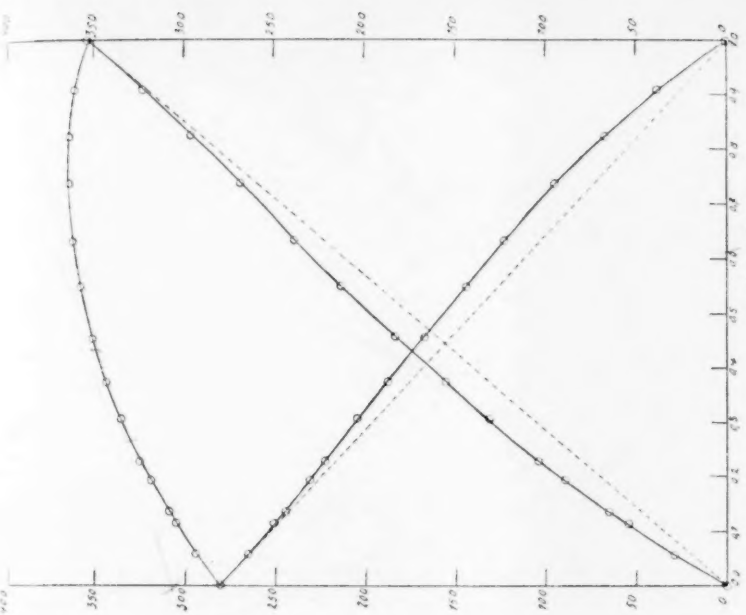


Fig. 12.
Äthyljodid und Äthylacetat.

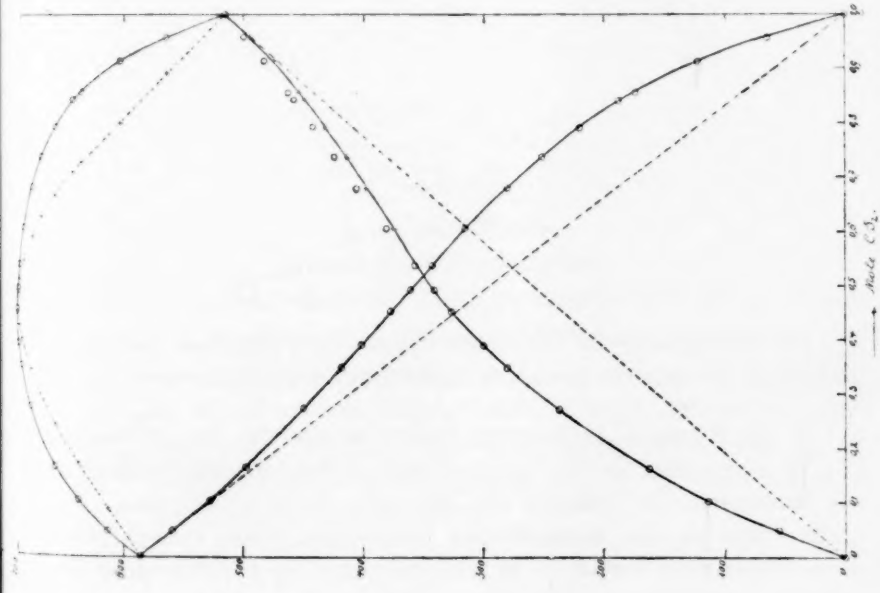


Fig. 13.
Schwefelkohlenstoff und Methylal.

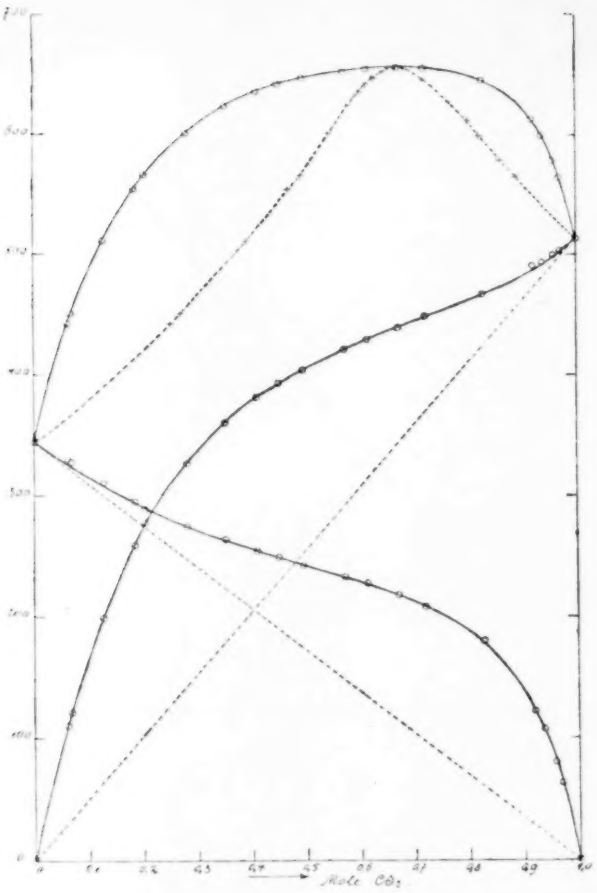


Fig. 14.

Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Die Tabellen 33—39 führen neben den gemessenen Teil- und Totaldampfdrucken auch die nach den Gleichungen (4) berechneten.

In die Kolumne „beobachtet" sind nicht alle von den in Tabellen 17—29 mitgeteilten Zahlen aufgenommen worden, sondern meistenteils nur Mittelwerte für Gemische mit sehr nahe liegenden Gehalten. Dadurch wurde an den umständlichen Rechnungen etwas gespart, ohne deren Genauigkeit wesentlich zu beeinträchtigen. — Die Bedeutung der einzelnen Kolumnen der Tabellen ist folgende:

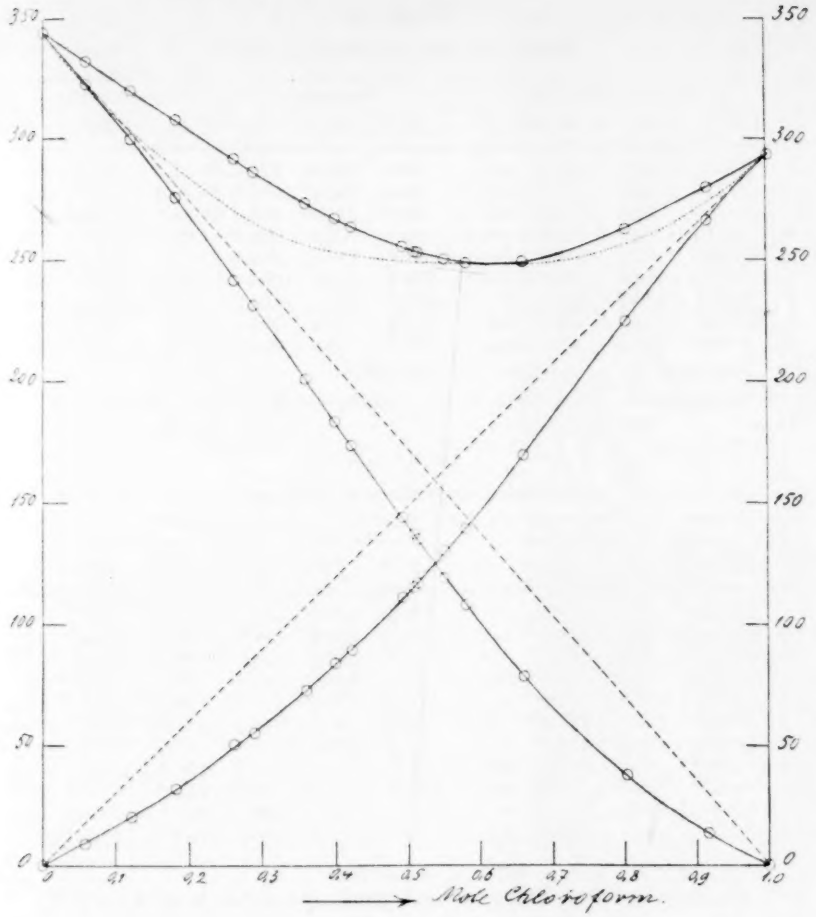


Fig. 15.

Aceton und Chloroform.

Unter x stehen die Gehalte der Lösungen ausgedrückt in Molenbrüchen;

„ P_1, P_2, π, „beob." die gemessenen Teil- und Totaldrucke;

„ „berech. I" dieselben Grössen berechnet mit der Konstanten α_2, α_3, welche aus der Partialdruckkurve für p_1 gewonnen wurden;

„ „berech. II" dieselben, berechnet mit den Konstanten α_2, α_3, welche vermittelst der Tangenten (T_0, T_1) an die Totaldampfdruckkurve erhalten wurden.

Tabelle 33.

Benzol und Tetrachlorkohlenstoff[1]). $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	x CCl_4	beobachtet			berechnet I			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0·0507	18·5	253·4	271·8	17·9	254·5	272·4	17·9	254·5	272·4
2	0·1170	40·5	237·1	277·6	40·6	237·1	277·7	40·5	237·1	277·6
3	0·1758	59·7	221·8	281·5	60·0	221·9	281·9	60·0	221·9	281·9
4	0·2515	82·9	202·5	285·4	84·4	202·5	286·9	84·3	202·5	286·8
5	0·2947	97·0	191·3	288·3	97·9	191·5	289·4	97·9	191·4	289·3
6	0·3953	128·7	165·8	294·5	128·7	165·9	294·6	128·7	165·9	294·6
7	0·5587	176·4	124·6	301·0	177·2	124·0	301·2	177·3	124·0	301·3
8	0·6755	211·8	93·4	305·2	211·4	93·2	304·6	211·4	93·2	304·6
9	0·7652	238·5	68·3	306·8	237·8	68·8	306·6	237·8	68·8	306·6

berechnet I: $\alpha_2 = 0{\cdot}308$, $\alpha_3 = 0{\cdot}00733$;
berechnet II: $T_0 = +90$, $T_1 = -4{\cdot}3$, $\alpha_2 = 0{\cdot}312$, $\alpha_3 = -0{\cdot}0168$.

Tabelle 34.

Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat[2]). $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	x Acetat	beobachtet			berechnet I			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0·0942	34·3	277·4	311·7	33·3	277·7	311·0	35·6	278·3	313·9
2	0·1195	42·5	272·6	315·1	41·7	270·5	312·2	44·2	271·2	315·4
3	0·1975	66·5	249·3	315·8	66·5	248·2	314·7	68·9	250·0	318·9
4	0·2138	71·6	246·1	317·7	71·5	243·5	315·0	73·7	245·6	319·3
5	0·3264	103·8	214·4	318·2	104·2	212·2	316·4	105·3	215·6	320·9
6	0·4256	126·6	189·2	315·8	131·3	184·8	316·1	131·0	189·0	320·0
7	0·6000	175·4	136·0	311·4	176·4	135·4	311·8	175·0	139·4	314·4
8	0·6848	196·8	110·2	307·0	197·8	110·1	307·9	196·4	113·2	309·6
9	0·7497	213·7	89·6	303·3	214·2	89·8	304·0	213·1	91·9	305·0
10	0·8081	228·7	70·3	299·0	229·2	70·7	299·9	228·3	72·0	300·3
11	0·8502	240·1	55·5	295·6	240·1	56·4	296·5	239·5	57·1	296·6

berechnet I: $\alpha_2 = +0{\cdot}601$, $\alpha_3 = -0{\cdot}0655$;
berechnet II: $T_0 = +106$, $T_1 = -119{\cdot}3$, $\alpha_2 = 0{\cdot}302$, $\alpha_3 = +0{\cdot}70$.

[1]) Für CCl_4 hat Regnault (Ann. Chim. Phys. (2) **71**, 377) die Dampfdichte = 5·24—5·41 (ber. 5·32) gefunden, seine Dämpfe sollen aber nach Troost und Hautefeuille (Compt. rend. **83**, 333) zwischen 100° und 180° kleine Abweichungen (bis 1·3%) vom Boyleschen Gesetze zeigen. Seine Molekulargrösse im flüssigen Zustande wurde von Ramsay und Shields (loc. cit.) und Ramsay und Aston (Diese Zeitschrift **15**, 89. 1894) normal gefunden. Auch fanden Ramsay und Aston (loc. cit.), dass die molekulare Oberflächenenergie der Benzol-CCl_4-Gemenge ungefähr das Mittel der Energien beider Bestandteile bildet, was mit obigen Messungen insofern übereinstimmt, da auch der Verlauf der Totaldampfdruckkurve nur wenig von einer geraden Linie abweicht. Die Dampfdruckkurve dieses Flüssigkeitspaares wurde bereits früher von Lehfeldt (loc. cit.) gemessen.

[2]) Äthylacetat hat nach Gerhardt (Lehrbuch der organ. Chemie **1**, 830) normale Dampfdichte = 3·067 (ber. 3·047), und auch im flüssigen Zustande behält es das normale Molekulargewicht (Ramsay und Shields, loc. cit.).

Tabelle 35.

Tetrachlorkohlenstoff und Äthyljodid[1]). $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	x Jodid	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet II P_1	berechnet II P_2	berechnet II π
1	0·0368	15·3	295·6	310·9	16·1	295·2	311·3
2	0·0906	38·4	280·8	319·3	38·7	279·9	318·6
3	0·1975	80·6	249·4	329·5	80·5	251·1	331·6
4	0·2835	110·9	227·2	338·2	112·0	229·2	341·2
5	0·4017	153·1	193·0	346·2	153·1	199.5	352·6
6	0·4958	183·4	167·5	350·9	184·7	173·8	358·5

berechnet II: $T_0 = +140$, $T_1 = -20{\cdot}4$, $\alpha_2 = +0{\cdot}341$, $\alpha_3 = +0{\cdot}184$.

Tabelle 36.

Äthylacetat und Äthyljodid. $t = 49{\cdot}99°$

Nr.	x Jodid	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet I P_1	berechnet I P_2	berechnet I π	berechnet II P_1	berechnet II P_2	berechnet II π
1	0·0590	28·8	265·5	294·3	28·9	264·1	293·0	29·4	264·1	293·5
2	0·1148	54·0	250·7	304·7	54·5	249·2	303·7	55·6	249·1	304·7
3	0·1376	64·6	244·1	308·7	64·5	243·2	307·7	65·9	243·1	309·0
4	0·1946	89·0	230·5	319·5	88·5	228·5	317·0	90·7	228·3	319·0
5	0·2288	103·1	222·1	325·2	102·3	219·9	322·2	104·7	219·7	324·4
6	0·3057	130·9	204·5	335·4	131·4	200·7	332·1	134·6	200·5	335·1
7	0·3745	155·6	187·8	343·4	155·9	184·0	339·9	159·4	183·9	343·3
8	0·4588	183·2	167·5	350·7	184·0	163·5	347·5	187·7	163·7	351·4
9	0·5486	213·5	143·9	357·4	212·3	141·4	353·7	215·7	142·1	357·8
10	0·6340	239·2	122·5	361·7	238·3	119·6	357·9	241·1	121·0	362·1
11	0·7388	268·9	94·6	363·5	269·8	90·9	360·7	271·6	93·0	364·6
12	0·8253	296·2	67·3	363·5	296·1	64·8	360·9	297·1	67·0	364·1
13	0·9098	322·5	38·2	360·7	322·9	35·9	358·8	323·2	37·8	361·0

berechnet I: $\alpha_2 = 1{\cdot}031$, $\alpha_3 = -0{\cdot}469$;
berechnet II: $T_0 = +232$, $T_1 = -113{\cdot}6$, $\alpha_2 = 1{\cdot}297$, $\alpha_3 = -0{\cdot}832$.

[1]) Äthyljodid hat nach den Messungen von **Gay-Lussac** (Ann. Chim. Phys. 91, 89 (1815) und **Marchand** (Journ. f. prakt. Chemie **33**, 186) normale Dampfdichte = 5·475, resp. 5·417 (ber. 5·391), und auch im flüssigen Zustande verhält es sich normal (**Ramsay** und **Shields**, loc. cit.).

Anmerkungen [1]) und [2]) zu Tabelle 37 und [3]) zu Tabelle 38 auf Seite 176:

[1]) Nach **Regnaults** Messungen (Relation des expériences etc. Paris 1847, 1862) ist die Dampfdichte des CS_2 = 2·67 (ber. 2·63) und nach **Herwig** (Pogg. Ann. **137**, 19; **141**, 83; **147**, 161) folgt sein Dampf dem **Boyle**schen Gesetze. Im flüssigen Zustande zeigt CS_2 bei niederen Temperaturen eine Tendenz zur Association (**Ramsay** und **Shields**, loc. cit.).

[2]) Nach **Malaguti** (Ann. Chim. Phys. (2) **70**, 390) und **Kane** (Lieb. Ann. **19**, 175) ist die Dampfdichte des Methylals = 2·625 (ber. 2·631).

[3]) Nach **Dumas** (Ann. Chim. Phys. **49**, 208; Pogg. Ann. **26**, 190) ist die Dampfdichte des Acetons = 2·002 (ber. 2·009); dagegen im flüssigen Zustande sind seine Molekeln associiert (**Ramsay** und **Shields**, loc. cit).

Tabelle 37.

Schwefelkohlenstoff[1]) und Methylal[2]).

$t = 35{\cdot}17°$

Nr.	x CS_2	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet II P_1	berechnet II P_2	berechnet II π
1	0·0496	55·0	558·3	613·3	55·0	559·3	614·2
2	0·1044	111·1	527·8	638·9	109·1	529·5	638·6
3	0·1651	161·3	498·8	660·1	161·4	498·9	660·3
4	0·2719	235·9	450·1	686·0	236·3	449·6	685·9
5	0·3480	278·5	418·2	696·7	278·3	418·1	696·4
6	0·3904	298·6	401·8	700·4	298·3	401·5	699·8
7	0·4542	325·9	377·3	703·2	324·8	377·4	702·2
8	0·4942	340·3	361·1	701·4	339·4	362·6	702·0
9	0·5377	357·2	343·1	700·3	354·3	346·5	700·8
10	0·6060	380·9	314·6	695·5	375·7	320·4	696·1
11	0·6803	405·9	279·5	685·4	397·6	289·3	686·9
12	0·7353	423·8	251·6	675·4	413·8	262·3	676·1
13	0·7927	441·7	219·9	661·6	431·6	228·8	660·4
14	0·8421	457·2	187·4	644·6	448·1	193·2	641·3
15	0·8573	462·2	172·5	634·7	453·5	180·6	634·1
16	0·9130	482·6	120·6	603·2	474·7	125·6	600·3
17	0·9576	500·5	63·7	564.2	494·0	68·7	562·7

berechnet II: $T_0 = +578$, $T_1 = -1310$, $\alpha_2 = 2{\cdot}9$, $\alpha_3 = -1{\cdot}89$.

Tabelle 38.

Schwefelkohlenstoff und Aceton[3]).

$t = 35{\cdot}17°$

Nr.	x CS_2	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet II P_1	berechnet II P_2	berechnet II π
1	0·0624	110·7	331·0	441·7	112·9	323·4	436·3
2	0·0690	121·4	328·2	449·6	123·4	321·5	444·9
3	0·1271	199·1	310·9	510·0	204·7	304·8	509·5
4	0·1857	258·4	295·4	553·8	268·5	290·0	558·5
5	0·2038	277·9	287·0	564·9	285·0	286·1	571·1
6	0·2815	326·0	274·7	600·7	340·7	270·5	611·2
7	0·3526	359·8	263·0	622·8	374·1	259·0	633·1
8	0·4100	380·8	253·7	634·6	392·8	251·5	644·3
9	0·4502	392·3	248·9	641·2	402·3	246·9	649·2
10	0·4953	403·6	242·4	646·1	410·3	242·5	652·8
11	0·5716	419·8	232·4	652·2	420·1	236·1	656·2
12	0·6144	427·6	226·1	653·7	424·6	232.7	657·3
13	0·6713	437·6	217·3	655·0	430·1	227·2	657·3
14	0·7208	447·2	207·4	654·6	435·7	220·5	656·2
15	0·8280	464·9	180·2	645·1	453·2	191·2	644·4
16	0·9216	490·3	121·8	612·2	479·0	125·4	604·4
17	0·9378	492·0	106·4	598·4	484·9	106·5	591·4
18	0·9584	498·5	79·6	578·1	493·2	78·1	571·3
19	0·9692	502·0	62·0	564·0	497·7	60·7	558·4

berechnet II: $T_1 = 1675$, $T_0 = -1765$, $\alpha_2 = 4{\cdot}82$, $\alpha_3 = -3{\cdot}12$.

Tabelle 39.

Chloroform und Aceton[1]). $t = 35{\cdot}17°$

Nr.	x	beobachtet			berechnet II		
	Chlor.	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0·0595	9·3	322·9	332·2	8·9	323·3	332·2
2	0·1217	20·1	299·7	319·9	19·5	299·8	319·3
3	0·1835	31·8	275·8	307·6	31·2	276·0	307·2
4	0·2650	50·4	240·6	291·0	48·5	243·5	292·0
5	0·2897	55·1	230·7	285·9	54·8	232·4	287·2
6	0·3613	72·6	200·3	272·9	73·3	201·9	275·2
7	0·4008	84·3	182·8	267·1	84·4	185·1	269·5
8	0·4240	89·4	173·7	263·1	91·2	175·4	266·6
9	0·4934	111·6	143·9	255·5	112·8	146·4	259·2
10	0·5083	115·3	137·6	252·9	117·7	140·3	258·0
11	0·5135	117·4	135·3	252·7	119·4	138·2	257·6
12	0·5523	130·5	119·5	250·1	132·5	122·7	255·2
13	0·5812	139·9	108·5	248·4	142·7	111·4	254·1
14	0·6622	169·9	79·1	249·0	172·2	81·8	254·0
15	0·8022	224·3	37·9	262·2	225·1	38·8	263·9
16	0·9177	266·3	13·4	279·8	266·8	12·9	279·7

berechnet II: $a_2 = -2{\cdot}434$, $a_3 = +1{\cdot}478$.

Bereits ein flüchtiger Blick auf die mitgeteilten Figuren genügt vollständig, um die Gültigkeit der von Margules abgeleiteten Beziehung im grossen und ganzen darzuthun. Dass aber die genannte Differentialgleichung[1]) thatsächlich den quantitativen Ausdruck für die zwischen den Teildrucken herrschenden Beziehungen bildet, beweist die genügende Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gemessenen. Bei den meisten Flüssigkeitspaaren stimmen die Zahlen der entsprechenden Kolumnen bis auf 1 % überein. In einzelnen Fällen sind die Abweichungen etwas grösser, dürften aber die Grenzen der Beobachtungs- und Rechenfehler kaum überschreiten. Nur bei den drei letzten Gemischen ist die Übereinstimmung im allgemeinen nicht so befriedigend; die Ursache davon lässt sich aber ungezwungen erklären. Die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung erscheinen am grössten gegen die Enden der Totaldampfdruckkurven, wo auch die Steigung dieser letzteren am grössten ist. Nun verwendete ich als Kühlflüssigkeit auch bei diesen Gemischen Eiswasser. Die dadurch erzielte Temperatur des Kühlbades war aber bei so flüchtigen Stoffen wie Methylal, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform nicht genügend niedrig, um die Kondensation

[1]) Nach Dumas (Ann. Chim. Phys. (2) **56**, 113) beträgt die Dampfdichte des Chloroforms 4·185—4·191 (ber. 4·128) und nach Herwig (Pogg Ann. **137**, 37) folgt sein Dampf dem Boyleschen Gesetze. Auch im flüssigen Zustande wurde seine Molekulargrösse, loc. cit., und Ramsay und Aston, loc. cit., normal gefunden.

ihrer Dämpfe quantitativ zu bewerkstelligen. Das Destillat verdampfte zum Teil, und seine Zusammensetzung änderte sich in dem Sinne, dass sein Totaldampfdruck kleiner wurde. Je nachdem also Gemische von der Zusammensetzung in der Nähe von $x = 0$ oder $x = 1$ destilliert wurden, fand man im Destillate den Stoff II oder I in einem grösseren Verhältnis vor, als es nach dem Raoultschen Gesetz zu erwarten wäre. Durch den methodischen Fehler[1]) einer zu schnellen Destillation wurden diese Wirkungen noch verstärkt, und deshalb kamen sie deutlich zum Vorschein besonders auf den Figuren 13 und 14.

Schliesslich muss noch betont werden, dass den berechneten Zahlen kein so grosses Gewicht gegeben werden darf, da dieselben eigentlich nur die erste Annäherung an die Erfahrung darstellen. Ich hatte bereits früher erwähnt, dass die meisten Rechnungen mit Konstanten (α, β) ausgeführt waren, die man aus den Tangenten an die Totaldampfdruckkurven ermittelt hatte. Dieses Verfahren ist aber kein exaktes, denn die Werte der Tangenten lassen sich auf graphischem Wege nur angenähert bestimmen, und die dabei begangenen Fehler haben grossen Einfluss auf die Zahlenwerte der betreffenden Konstanten. Leider kann man diese Konstanten genauer nur durch allmähliche Anpassung an die beobachteten Dampfdrucke ermitteln, was sehr umständliche und zeitraubende Rechnungen beansprucht, besonders wenn man dieselben für ein so grosses Versuchsmaterial ausführen will.

Berücksichtigt man diesen Umstand, so darf behauptet werden, dass die berechneten Teil- und Totaldampfdrucke mit den gemessenen innerhalb der Grenzen der Beobachtungs- und Rechenfehler genügend übereinstimmen. Damit ist auch die Gültigkeit der Margulesschen Differentialgleichung für binäre Gemische von Flüssigkeiten mit normalen Dampfdichten, welche alle bis jetzt bekannten Typen der Totaldampfdruckkurven zeigen, experimentell bewiesen. Diese Thatsache hat für die physikalisch-chemische Forschung ausser theoretischer Bedeutung noch den praktischen Wert, dass sie uns gestattet, aus wenigen Bestimmungen des Totaldampfdruckes eines Flüssigkeitsgemisches in der Nähe von $x = 0$ und $x = 1$, den ganzen Verlauf sowohl der Teildruckkurven seiner Bestandteile wie auch denjenigen der Totaldampfdruckkurve im voraus zu berechnen.

c. Gemische von Flüssigkeiten mit abnormen Dampfdichten.

Wenn eine von den Komponenten eines binären Flüssigkeitsgemenges im Dampfzustande gleichzeitig in zwei verschiedenen Modifika-

[1]) Siehe Seite 143.

tionen auftreten kann, wie dies z. B. der Fall mit der Essigsäure ist, deren Dampf aus einem Gemisch von einfachen und doppelten Molekeln besteht, so lässt sich zeigen, dass auch in diesem Spezialfall die Margulessche Fundamentalgleichung ihre Gültigkeit behält.

Zu diesem Zweck betrachten wir ein Gemisch von Benzol und Essigsäure und bezeichnen mit:

p_1' den Partialdruck der CH_3COOH Molekel,
p_1'' „ „ „ $2(CH_3COOH)$ „
p_2 „ „ „ Benzolmolekel,
$\pi = p_1' + p_1'' + p_2$ — den Totaldruck des Gemisches,
E_1 und E_2 die Molekulargewichte der einfachen und doppelten Essigsäuremolekeln und mit B das Mol.-Gew. des Benzols.

Nun denken wir uns folgenden umkehrbaren und isothermen Kreisprozess ausgeführt[1]). Ein Benzolessigsäuregemisch aus m_1 Gewichtsteilen Essigsäure und m_2 Gewichtsteilen Benzol wird auf zwei Gefässe I und II verteilt. Mittels einer halb durchlässigen Wand lassen wir jetzt Δm_1 Gewichtsteile der einfachen Essigsäuremolekeln aus I nach II überdestillieren. Dadurch steigt der Partialdruck der einfachen Essigsäuremolekeln in II um $\Delta p_1'$, und wenn wir Δm_1 genügend klein annehmen, damit die Zunahme von p_1' linear erfolgt, so wird für die Kondensation eines jeden überdestillierten Moles die Arbeit $\frac{1}{2}\,\Delta p_1'\,v = \frac{1}{2}\,RT\frac{\Delta p_1'}{p_1'}$ und für $\frac{\Delta m_1}{E_1}$ Mole $= \frac{1}{2}\frac{\Delta m_1}{E_1}RT\frac{\Delta p_1'}{p_1'}$ betragen.

Durch den Übergang der Essigsäure nach II wird dort der Partialdruck des Benzols um Δp_2 verringert, und um denselben auf seine ursprüngliche Höhe zu bringen, müssen von I $\frac{\Delta m_2}{B}$ Mole Benzol nachdestilliert werden. Da nun aber diesmal zu Gunsten der Destillation der Druckunterschied Δp_2 besteht, so wird dabei die Arbeit $\frac{1}{2}\,\frac{\Delta m_2}{B}\,RT\,\frac{\Delta p_2}{p_2}$ gewonnen. Damit die betreffenden Partialdrucke ihre ursprünglichen Werte erhalten, muss auch die Zusammensetzung der Lösung dieselbe bleiben, also die überdestillierten Anteile beider Stoffe müssen in demselben Verhältnis stehen, wie sie in der ursprünglichen Lösung vorhanden waren, d. h. es muss $\dfrac{\frac{\Delta m_1}{E_1}}{\frac{\Delta m_2}{B}} = \dfrac{\frac{m_1}{E_1}}{\frac{m_2}{B}}$ sein.

[1]) Ganz in derselben Weise, wie es Luther in Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **3**, 639 gethan hat.

Wie man sieht, wird dabei die molekulare Zusammensetzung der Lösung derart berechnet, als ob in derselben nur einfache Essigsäuremolekeln vorhanden wären. Ist nun das betrachtete System in seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt worden, so muss auch die Summe der geleisteten und gewonnenen Arbeiten verschwinden, d. h.:

$$\left(\frac{\Delta m_1}{E_1}\right)\frac{dp_1'}{p_1'} + \left(\frac{\Delta m_2}{B}\right)\frac{dp_2}{p_2} = 0 \text{ sein,}$$

oder:

$$\frac{m_1}{E_1}\cdot\frac{dp_1'}{p_1'} + \frac{m_2}{B_2}\frac{dp_2}{p_2} = 0,$$

woraus wegen:

$$\frac{\frac{m_1}{E_1}}{\frac{m_1}{E_1}+\frac{m_2}{B}} = x'; \qquad \frac{\frac{m_2}{B}}{\frac{m_1}{E_1}+\frac{m_2}{B}} = 1-x',$$

die ursprüngliche Margulessche Beziehung:

$$\frac{d\ln p_1'}{d\ln x'} = \frac{d\ln p_2}{d\ln(1-x')} \tag{7}$$

resultiert, wobei nur zu beachten ist, dass die Molenbrüche x' und $(1-x')$ nicht auf die jeweilige Molekulargrösse der Essigsäure in Lösung, abgeleitet aus der Oberflächenarbeit, zu beziehen sind, sondern auf das einfache Molekulargewicht, das man der Essigsäure in Lösung im voraus erteilt hat.

In derselben Weise kann man eine analoge Beziehung für die Partialdrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure und diejenigen des Benzols ableiten, nämlich:

$$\frac{d\ln p_1''}{d\ln x''} = \frac{d\ln p_2}{d\ln(1-x'')}, \tag{8}$$

wobei x'' und $(1-x'')$ Molenbrüche darstellen, die sich ergeben, wenn man der Essigsäure in Benzollösungen das doppelte Molekulargewicht erteilt. Auch ist in diesem Falle $p_1'' + p_2$ nicht mit dem beobachteten Totaldampfdrucke zu verwechseln.

Schliesslich gilt auch für die thatsächlichen Partialdrucke der Essigsäure, welche die Summen der Partialdrucke einzelner Molekelgattungen darstellen ($p_1 = p_1' + p_1''$) dieselbe Differentialgleichung:

$$\frac{d\ln p_1}{d\ln x_1} = \frac{d\ln p_2}{d\ln(1-x_1)}, \tag{9}$$

wenn nur die Molenbrüche x_1 und $(1-x_1)$ für jede einzelne Lösung auf das jeweilige mittlere Molekulargewicht der Essigsäure im Dampfe bezogen werden.

Auf diese interessanten Folgerungen der Margulesschen Fundamentalgleichung wurde ich von Dr. R. Luther aufmerksam gemacht und versuchte, dieselben in einigen Fällen experimentell zu prüfen.

Sehr geeignet für diesen Zweck schienen Gemische der Essigsäure mit anderen Flüssigkeiten zu sein, da für Essigsäure die zuverlässigsten Angaben über die Abhängigkeit ihrer Dampfdichte vom Druck und Temperatur vorliegen. Ich hatte von denselben Benzol-Essigsäuregemische bei 50° und Toluol-Essigsäuregemenge bei 70° und 80° (unkorr.) untersucht.

Damit aber an den experimentell bestimmten Totaldampfdrucken und der Zusammensetzung der Dämpfe die Prüfung der Gleichungen 7, 8 und 9 vorgenommen werden konnte, war es erforderlich, für jede untersuchte Lösung noch die entsprechende Dichte der Essigsäure im Dampfe zu ermitteln. Dies geschah auf rechnerischem Wege mittels einer von Willard Gibbs[1]) angegebenen Interpolationsformel.

Aus Messungen von Bineau[2]), Playfair und Wanklyn[3]), Horstmann[4]) und Naumann[5]) leitete Gibbs folgende allgemeine Interpolationsformel ab, welche die Dichte (D) der Essigsäure bei gegebener Temperatur (t) und Druck (p) im voraus zu berechnen gestattet:

$$\log \frac{2{\cdot}073\,(D - 2{\cdot}073)}{(4{\cdot}146 - D)^2} = \frac{3520}{t_c + 273} + \log p - 11{\cdot}349\,.$$

Die Handhabung dieser Formel ist nicht besonders bequem, und deshalb schlägt Gibbs statt ihrer folgenden einfacheren Ausdruck vor:

$$L = \log \frac{1000\,(\Delta - 1)}{(2 - \Delta)^2} = \frac{3520}{t_c + 273} + \log p - 8{\cdot}349\,,$$

in welchem $\Delta = \dfrac{D}{D_1}$ und $D_1 = 2{\cdot}073$ bedeuten. Mit demselben werden nur die numerischen Werte von L berechnet und darauf die ihnen entsprechenden Δ-Werte aus einer von Gibbs zusammengestellten Interpolationstabelle entnommen.

Um mich von der Zuverlässigkeit dieser letzten Interpolationsformel zu überzeugen, hatte ich die Angaben derselben mit den neuesten und sehr exakten Messungen von Ramsay und Young[6]) über die Dampf-

[1]) Americ. Journ. of Science (3) **18**, 277. 371 (1879).

[2]) Compt. rend. **19** (1844); Ann. Chim. Phys. **18**, 226 (1846).

[3]) Trans. Roy. Soc. Edinb. **22**, III, 455; Lieb. Ann. **122**, 247 (1862).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 78 (1870); **11**, 1287 (1878); Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **6**, 51 (1868).

[5]) Lieb. Ann. **155**, 325 (1870).

[6]) Journ. Chem. Soc. **49**, 790 (1886).

dichten der Essigsäure bei niederen Drucken verglichen, wobei sich herausgestellt hatte, dass die berechneten Werte mit den beobachteten bis auf zwei, meistenteils sogar bis auf 1 % übereinstimmen. —

Zur Benutzung der Gibbsschen Formel war es erforderlich, noch die Grösse der Partialdrucke der Essigsäure in Lösungen, wenigstens angenähert, im voraus kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke nahm ich

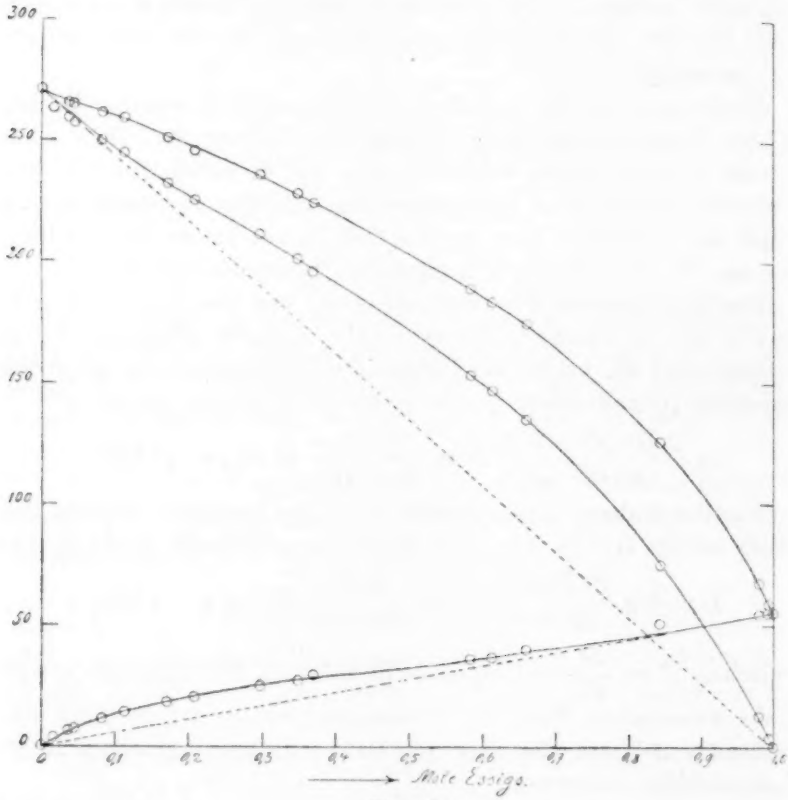


Fig. 16.

Essigsäure und Benzol.

für die Essigsäure im Dampfe vorläufig das doppelte Molekulargewicht an, und unter dieser Voraussetzung berechnete ich aus der Zusammensetzung der Destillate die angenäherten Partialdrucke. Die Werte derselben wurden dann in die Gibbssche Formel eingesetzt, und auf diese Weise wieder die angenäherten Dichten der Essigsäuredämpfe für jedes einzelne Gemenge ermittelt. Unter Zugrundelegung dieser Dichten wurde die Zusammensetzung der Destillate nochmals auf Molenbrüche umgerechnet,

woraus sich bereits wahrscheinlichere Teildrucke der Essigsäure ergaben, mit welchen die ganze Rechnung noch einmal wiederholt wurde. —

An den Benzol-Essigsäuregemischen hatte ich nur die Prüfung der Gleichung (9) vorgenommen, da wegen zu kleiner Gesamtpartialdrucke der Essigsäure die Verhältnisse für die Gleichungen 7 und 8 sehr ungünstig waren. Der Vergleich der berechneten Werte mit den gemessenen, welche in der Tab. 40 zusammengestellt wurden, zeigt eine genügende Übereinstimmung. Graphisch sind die Resultate der Messungen noch durch die Fig. 16 veranschaulicht worden.

Was die Bedeutung der einzelnen Kolumnen der Tab. 40, sowie aller folgenden anbetrifft, so ist zu erwähnen, dass in der 1. Spalte

Tabelle 40.

Essigsäure und Benzol[1]). $t = 49{\cdot}99°$

(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

Nr.	Mol-Gewicht Essig	Lösung		Destillat		beobachtet			berechnet III		
		Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	82·99	1·70	1·60	1·45	1·36	3·63	262·3	265·9	2·84	262·9	265·7
2	89·06	4·13	3·64	2·80	2·46	6·53	258·7	265·2	6·01	258·0	264·0
3	90·07	5·04	4·39	3·15	2·74	7·25	257·2	264·4	7·07	256·3	263·4
4	94·75	9·96	8·35	5·28	4·39	11·51	249·6	261·1	11·8	247·7	259·5
5	97·07	13·77	11·38	6·72	5·47	14·2	244·8	259·0	14·4	241·9	256·3
6	99·33	20·88	17·14	9·16	7·35	18·4	231·8	250·2	19·0	232·1	251·1
7	100·4	25·35	20·89	10·48	8·34	20·5	224·7	245·2	21·2	226·4	247·6
8	102·0	35·66	29·79	13·30	10·51	24·8	211·2	236·0	25·2	213·6	238·8
9	102·5	41·36	34·93	15·07	11·91	27·1	200·9	228·0	27·1	206·3	233·4
10	103·1	43·65	36·96	16·25	12·80	28·7	195·6	224 3	27·8	203·3	231·1
11	104·8	65·30	58·34	24·15	19·16	36·3	153·2	189·5	35·3	162·9	198·2
12	105·0	68·01	61·25	25·17	20·01	36·8	147·2	184·0	36·4	155·4	191·8
13	105·4	72·42	66·04	28·66	22·92	40·2	135·1	175.3	38·4	141·9	180·3
14	107·0	88·09	84·35	47·97	40·21	50·7	75·3	126·0	47·0	73·9	120·9
15	107·9	98·51	97·97	86·27	81·00	54·7	13·3	68·0	54·3	10·0	64·3
16	107·9	99·49	99·31	94·46	92·49	54·7	3·5	59·2	55·0	3·4	58·4

$$\frac{\alpha_2}{2} = 0; \qquad \frac{\alpha_3}{3} = 1{\cdot}22.$$

[1]) Nach den Messungen von Eötvös (Wied. Ann. **27**, 452. 1886) soll der Essigsäure in dem Temperaturintervall von 27 — 107° angenähert das doppelte Molekulargewicht zukommen, wogegen Ramsay und Shields (Diese Zeitschr. **12**, 464. 1893) ihre Molekulargrösse zwischen 46—70° gleich dem 3·3-fachen der normalen fanden. Nach den Gefrierpunktsmessungen von Raoult (Ann. Chim. Phys. (6) **2**, 77. 1884), Hentschell (Diese Zeitschr. **2**, 308. 1888) und Beckmann (Diese Zeitschr. **2**, 729. 1888) zeigt die Essigsäure in Benzollösungen auch in den grössten Verdünnungen die doppelte Molekulargrösse. Man vergleiche darüber noch Nernst (Diese Zeitschr. **8**, 132. 1891). — Das Molekulargewicht des Benzols in Essigsäurelösungen hat Beckmann (Diese Zeitschr. **2**, 734. 1888) normal gefunden.

unter „Mol.-Gew. Essigs." die nach der Gibbsschen Interpolationsformel berechneten Molekulargewichte der Essigsäure im Dampfe angeführt sind, welche der Umrechnung der Zusammensetzung der Lösungen und Destillate auf Molenbrüche zu Grunde gelegt wurden. In den folgenden Kolumnen sind der Reihe nach die Zusammensetzungen der Lösungen zunächst in Gewichtsprozenten, dann in Molen, die Zusammensetzungen der Destillate in Gewichtsprozenten und Molen, schliesslich die gemessenen und berechneten Teil- und Totaldrucke angegeben.

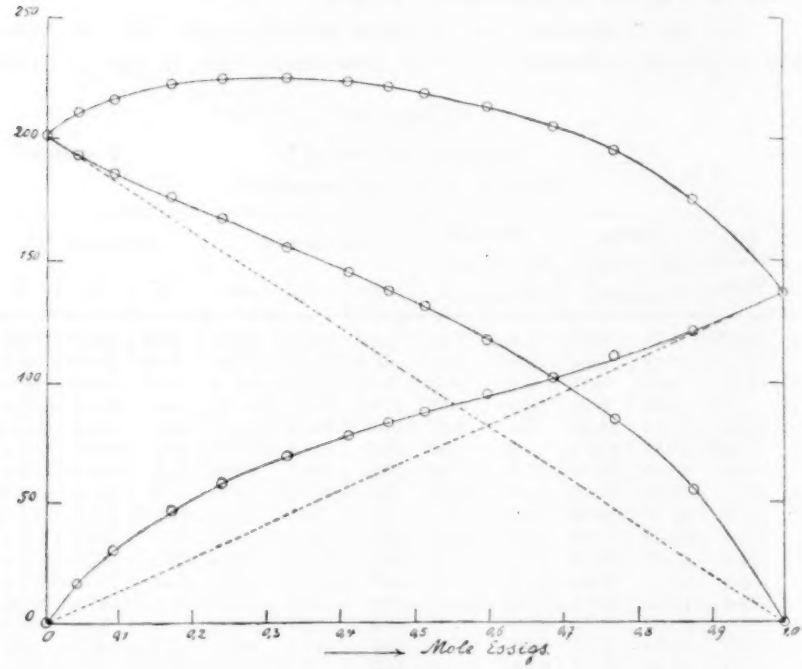


Fig. 17.

Essigsäure und Toluol bei 69·94°.
(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

Die Dampfdrucke der Toluol-Essigsäuregemische hatte ich bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen und an beiden Versuchsreihen die Gültigkeit der Beziehungen 7, 8 und 9 geprüft. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Figuren 17 bis 22 veranschaulicht und die gemessenen und berechneten Zahlenwerte in den Tabellen 41 bis 46 zusammengestellt worden.

Ferner will ich noch erwähnen, dass, um an den mühsamen Rechnungen etwas zu sparen, zur Prüfung der genannten drei Differential-

gleichungen nur ein Teil der früheren in den Tabellen 23 und 24 angeführten Messungen verwendet wurde.

Tabelle 41.

Essigsäure und Toluol bei $t = 69{\cdot}94°$.

(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

Nr.	Mol-Gewicht Essig	Lösung		Destillat		beobachtet			berechnet II		
		Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	87·7	4·15	4·35	7·79	8·15	17·2	193·5	210·7	17·5	192·9	210·4
2	93·1	9·51	9·42	14·22	14·08	30·5	186·1	216·6	33·0	184·5	217·5
3	96·9	17·85	17·11	21·74	20·87	46·5	176·2	222·7	49·5	173·9	223·4
4	98·8	25·34	24·03	27·01	25·65	57·8	167·3	225·1	59·9	165·5	225·4
5	100·2	34·69	32·80	32·65	30·82	69·3	155·7	225·0	69·8	156·1	225·9
6	101·1	43·15	40·88	37·15	34·99	78·2	145·2	223·4	77·1	147·2	224·3
7	101·6	48·96	46·51	40·18	37·83	83·7	137·6	221·3	81·8	140·6	222·4
8	102·1	55·95	51·40	42·78	40·28	88·2	130·7	218·9	85·7	134·4	220·1
9	102·7	62·38	59·81	47·51	44·82	95·7	117·8	213·5	92·7	121·7	214·4
10	103·1	71·14	68·79	53·09	50·25	103·0	101·9	204·9	100·8	104·7	205·5
11	103·6	78·91	76·90	59·48	56·61	110·8	84·8	195·6	108·7	85·1	193·8
12	104·2	88·79	87·50	71·37	68·77	120·5	54·8	175·3	120·5	52·0	172·5

$$T_1 = +260,\quad T_2 = -338{\cdot}5,\quad \frac{\alpha_2}{2} = 0{\cdot}503,\quad \frac{\alpha_3}{3} = 0{\cdot}7{\cdot}14.$$

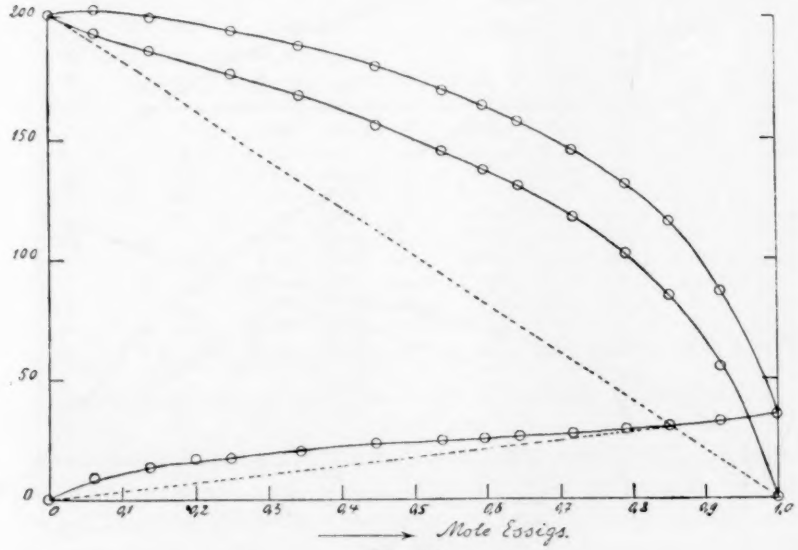


Fig. 18.

Essigsäure und Toluol bei 69·94°.

(Teildrucke der einfachen Essigsäuremolekeln.)

Tabelle 42.

Essigsäure und Toluol bei $t = 69{\cdot}94°$.

(Teildrucke der einfachen Essigsäuremolekel.)

Nr.	Lösung Gew. % (CH_3COOH)	Lösung Mol % (CH_3COOH)	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet III P_1	berechnet III P_2	berechnet III π
1	4·15	6·18	9·27	193·5	202·8	9·9	190·3	200·2
2	9·51	13·82	13·7	186·1	199·8	16·2	181·0	197·2
3	17·85	24·98	17·9	176·2	194·1	20·0	172·5	192·5
4	25·34	34·27	20·5	167·3	187·8	21·5	167·5	189·0
5	34·69	44·69	23·0	155·7	178·7	22·7	161·7	184·4
6	43·15	53·76	24·6	145·2	169·8	23·9	153·9	177·8
7	48·96	59·56	25·8	137·6	163·5	24·8	146·8	171·6
8	53·95	64·32	26·4	130·7	157·1	25·6	139·0	164·6
9	62·38	71·86	27·7	117·8	145·5	27·2	122·4	149·6
10	71·14	79·12	29·2	101·9	131·1	28·9	100·3	129·2
11	78·91	85·14	30·5	84·8	115·3	30·6	77·2	107·8
12	88·79	92·33	31·9	54·8	86·8	32·9	43·1	76·0

$$\frac{\alpha_2}{2} = 0{\cdot}4; \quad \frac{\alpha_3}{3} = 1{\cdot}4.$$

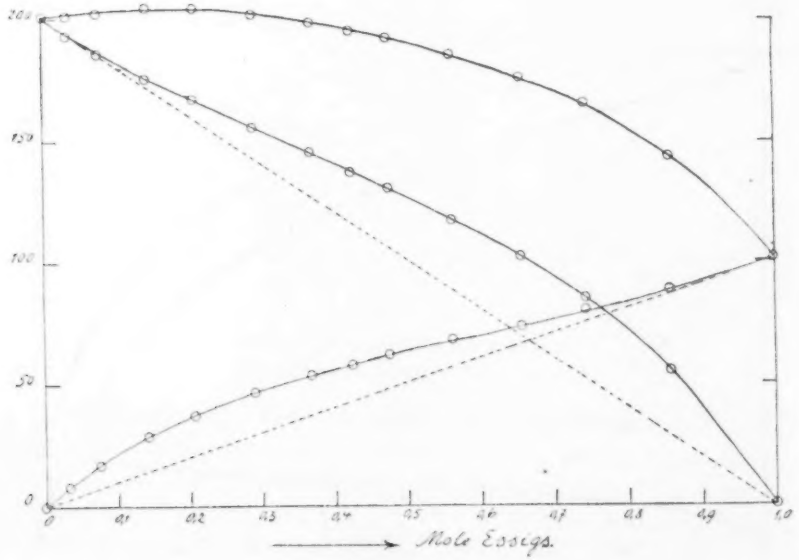


Fig. 19.

Essigsäure und Toluol bei 69·94°.

(Teildrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure.)

Tabelle 43.

Essigsäure und Toluol bei $t = 69{\cdot}94°$.

(Teildrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure.)

Nr.	Lösung Gew. % $2(CH_3COOH)$	Lösung Mol % $2(CH_3COOH)$	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet III P_1	berechnet III P_2	berechnet III π
1	4·15	3·25	7·93	193·5	201·4	7·78	194·6	202·4
2	9·51	7·48	16·78	186·1	202·9	16·6	186·7	203·3
3	17·85	14·25	28·56	176·2	204·8	28·3	175·6	203·9
4	25·34	20·64	37·28	167·3	204·6	37·2	165·9	203·1
5	34·69	28·97	46·29	155·7	202·0	46·6	154·3	200·9
6	43·15	36·80	53·57	145·2	198·8	53·7	143·9	197·6
7	48·96	42·41	57·84	137·6	195·4	58·1	136·7	194·8
8	53·95	47·38	61·75	130·7	192·4	61·8	130·1	191·9
9	62·38	56·08	67·95	117·8	185·7	67·6	118·0	185·6
10	71·14	65·47	73·84	101·9	175·7	73·8	103·0	176·8
11	78·91	74·24	80·30	84·8	165·1	79·7	86·0	165·7
12	88·79	85·86	88·55	54·8	143·3	88·3	56·0	144·3
13	100	100	101·0	0	101·0	101·0	0	101·0

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{\beta_2}{2} = 0{\cdot}921.$$

Tabelle 44.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80{\cdot}05°$.

(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

Nr.	Mol-Gewicht Essig	Lösung Gew. % Essigsäure	Lösung Mol % Essigsäure	Destillat Gew. % Essigsäure	Destillat Mol % Essigsäure	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet II P_1	berechnet II P_2	berechnet II π
1	84·71	4·14	4·48	8·34	9·01	27·8	280·6	308·4	25·5	281·5	307·0
2	89·84	8·70	8·90	14·02	14·32	45·4	272·1	317·5	45·9	270·4	316·3
3	92·83	14·26	14·16	19·35	19·23	62·3	261·9	324·2	65·5	258·3	323·8
4	95·92	24·21	23·46	26·94	26·14	86·7	245·0	331·7	91·3	239·8	331·1
5	97·14	31·04	29·91	31·17	30·02	100·2	233·4	333·6	104·5	228·4	332·9
6	98·06	38·14	36·67	35·06	33·64	111·7	220·4	332·1	115·8	217·0	332·8
7	99·33	51·47	49·58	41·64	39·81	130·1	196·7	326·8	133·2	195·2	328·4
8	100·3	66·33	64·40	49·61	47·46	148·1	164·0	312·1	151·1	165·0	316·1
9	102·1	91·88	91·07	75·82	73·91	184·8	65·3	250·1	189·1	63·2	252·3
10	102·5	96·37	95·98	87·39	86·16	197·5	31·8	229·3	197·6	31·2	228·8
11	102·6	97·50	97·23	90·71	89·76	199·8	22·8	222·6	200·4	22·0	222·4

berechnet II: $T_1 = +338$, $T_2 = -630$; $\frac{\alpha_2}{2} = 0{\cdot}97$, $\frac{\alpha_3}{3} = 0{\cdot}15$.

Ein Vergleich der mitgeteilten Zahlenwerte zeigt uns in manchen Fällen eine auffallend gute Übereinstimmung der berechneten Druckwerte mit den beobachteten (besonders bei den Tabellen 43, 46), dagegen in anderen, insbesondere bei den Teildruckkurven der einfachen Essigsäuremolekeln bedeutende Abweichungen. Wahrscheinlich ist es dem Umstande zuzuschreiben, dass die Teildrucke der einfachen Essig-

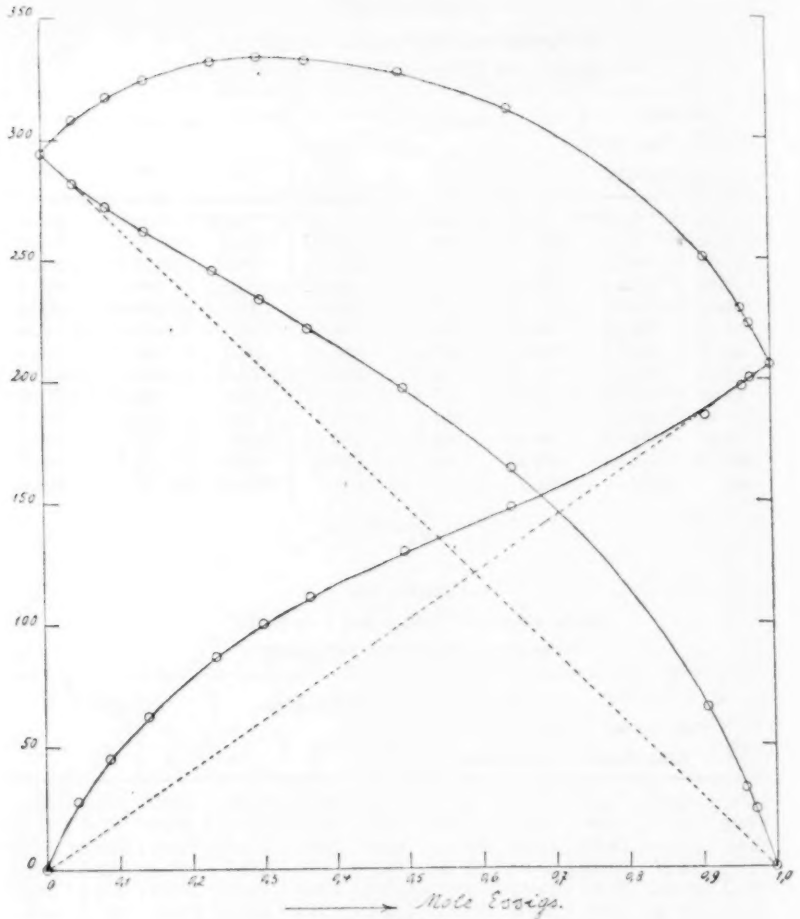


Fig. 20.
Essigsäure und Toluol bei $t = 80{\cdot}05°$.
(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

säuremolekeln bei den betreffenden Versuchstemperaturen verhältnismässig klein waren und infolge dessen durch die Versuchs- und Rechenfehler in höherem Grade beeinträchtigt wurden. Durch eine sorgfältigere Anpassung der Konstanten α, β der Integralgleichungen (4) an die gemessenen Druckwerte könnten diese Unterschiede vielleicht teilweise zum Verschwinden gebracht werden, dennoch würde sich eine vollständig befriedigende Übereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung auf diesem Wege kaum erreichen lassen. Es ist dies auch ganz einleuchtend, da obigen Rechnungen ein verschiedenartiges Ver-

Tabelle 45.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80{\cdot}05°$.
(Teildrucke der einfachen Essigsäuremolekeln.)

Nr.	Lösung Gew. % (CH_3COOH)	Lösung Mol % (CH_3COOH)	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet III P_1	berechnet III P_2	berechnet III π
1	4·14	6·20	16·35	280·6	296·9	13·4	277·3	290·7
2	8·70	12·75	22·84	272·1	294·8	23·1	262·6	285·7
3	14·26	20·26	28·24	261·9	290·1	30·5	249·0	279·5
4	24·21	32·88	34·82	245·0	279·8	37·6	231·3	268.9
5	31·04	40·86	38·22	233·4	271·6	40·4	222·2	262·6
6	38·14	48·56	40·79	220·4	261·2	42·3	213·9	256·2
7	51·47	61·97	44·87	196·7	241·6	45·3	196·6	241·9
8	66·33	75·18	48·60	164·0	212·6	48·6	167·5	216·1
9	91·88	94·48	55·2	65·3	120·5	56·1	60·3	116·4
10	96·37	97·17	57·5	31·8	89·3	57·5	33·3	90·8
11	97·50	98·22	57·9	22·8	80·7	58·1	21·6	79·7
12	100	100	59·1	0	59·1	59·1	0	59·1

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{\beta_2}{2} = 0{\cdot}1{\cdot}47.$$

Tabelle 46.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80{\cdot}05°$.
(Teildrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure.)

Nr.	Lösung Gew. % $2(CH_3COOH)$	Lösung Mol % $2(CH_3COOH)$	beobachtet P_1	beobachtet P_2	beobachtet π	berechnet III P_1	berechnet III P_2	berechnet III π
1	4·14	3·25	11·4	280·6	292·0	11·1	284·6	295·7
2	8·70	6·82	22·6	272·1	294·7	21·9	275·1	297·0
3	14·26	11·33	34·1	261·9	296·0	33·8	263·6	297·4
4	24·21	19·97	51·9	245·0	296·9	52·2	243·9	296·1
5	31·04	25·66	62·0	233·4	295·4	62·0	231·8	293·8
6	38·14	32·09	70·9	220·4	291·3	71·4	219·1	290·5
7	51·47	44·90	85·2	196·7	281·9	86·7	194·2	280·9
8	66·33	60·26	99·5	164·0	263·5	102·1	161·9	264·0
9	91·88	89·72	129·6	65·3	194·9	133·0	62·4	195·4
10	96·37	95·30	140·0	31·8	171·8	140·3	31·3	171·6
11	97·50	96·74	141·9	22·8	164·7	143·2	22·3	165·5

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{\beta_2}{2} = 0{\cdot}90.$$

suchsmaterial zu Grunde gelegt wurde, nämlich einerseits meine Destillationsversuche und andererseits die Gibbssche Interpolationsformel.

Was die Beeinflussung der Messungen durch die zufälligen Beobachtungsfehler anbetrifft, so verweise ich darüber auf das vorhin Gesagte (S. 143) und will hier nur den Umstand besonders betonen, dass durch den methodischen Fehler einer zu kurzen Destillationszeit (siehe

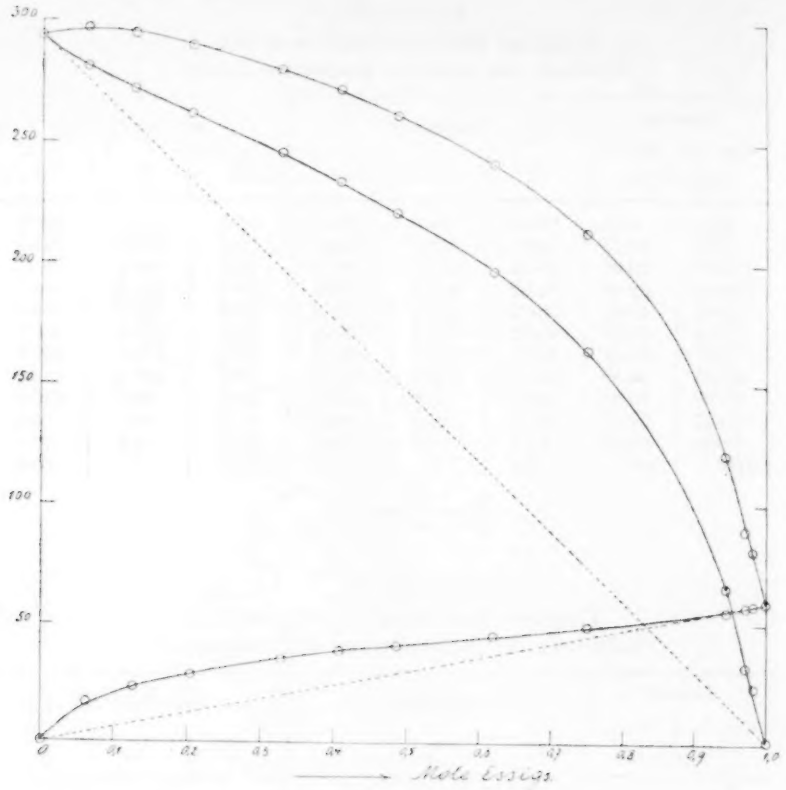


Fig. 21.
Essigsäure und Toluol bei $t = 80{\cdot}05°$.
(Teildrucke der einfachen Essigsäuremolekeln.)

S. 143) gerade bei Essigsäuregemischen die Zusammensetzung der Destillate wesentlich beeinflusst werden konnte. Es hatten nämlich Ramsay und Young[1]) beobachtet, dass beim Zusammendrücken der Essigsäuredämpfe bei beginnender Verflüssigung der Kondensationsdruck nicht konstant bleibt, sondern mit der Zeit etwas zunimmt. Sie deuteten diese Erscheinung in dem Sinne, dass sich Essigsäuredampf wie ein Gemenge zweier Gase CH_3COOH und $(CH_3COOH)_2$ verhält, von denen der letztere sich zu verflüssigen anfängt, ehe der erstere seinen Sättigungsdruck erreicht hat.

Die Zunahme des Verflüssigungsdruckes widerspricht dem, was W. Gibbs[2]) über die Anderungen der Oberflächenspannung bei Bildung

[1]) Phil. Mag. (5) **23**, 129. [2]) Thermodynam. Studien, Seite 320.

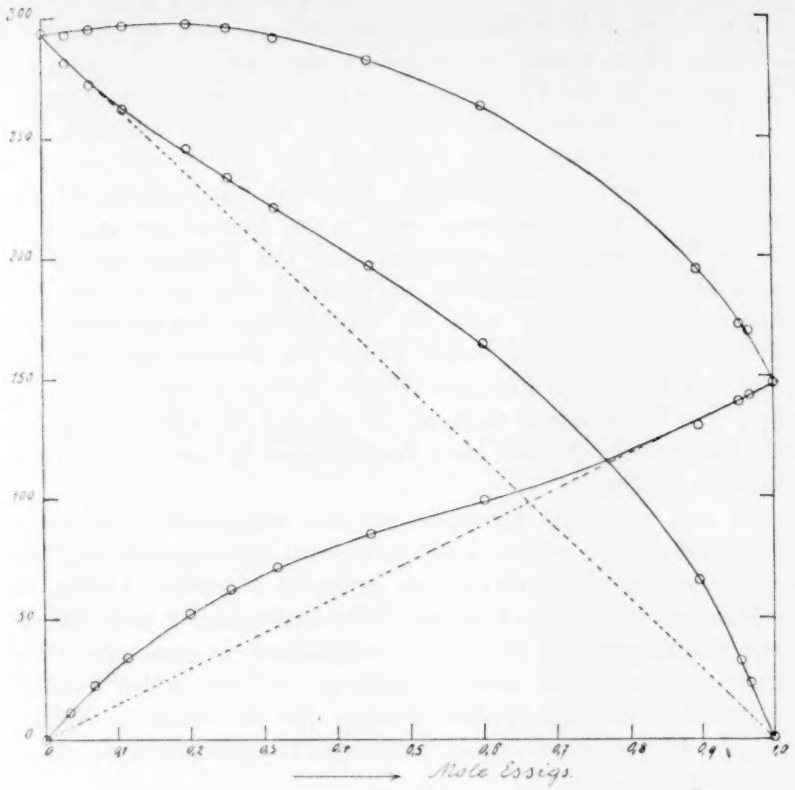


Fig. 22.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80{\cdot}05°$.

(Teildrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure.)

frischer Unstätigkeitsflächen sagt, und was sich allgemein auf die Änderungen der Intensitätsgrössen bei plötzlichen Gleichgewichtsstörungen bezieht. Es wäre also sehr interessant, die Ramsaysche Beobachtung einmal genauer zu prüfen. Für unsere Überlegungen ist es aber ziemlich gleichgültig, ob die Änderung des Verflüssigungsdruckes thatsächlich in diesem oder anderem Sinne verläuft, — denn es genügt vollständig die Thatsache, dass irgend eine Änderung stattfindet. Dieselbe deutet nämlich darauf, dass bei Essigsäure das Gleichgewicht zwischen der dampfförmigen und flüssigen Phase in Bezug auf die verschiedenen Molekelgattungen sich nicht momentan herstellt, sondern messbare Zeit erfordert. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes würden sich die Vorgänge bei einer schnellen Destillation folgendermassen gestalten.

Destilliert man eine sehr konzentrierte Essigsäurelösung in der Gegend von $x = 1$ (wo x Mole Essigsäure bedeutet), so wird der Dampf im allgemeinen etwas reicher an Essigsäure sein, als er sein dürfte, und noch dazu infolge des Überwiegens von Doppelmolekeln der Essigsäure in der Lösung dieselben auch im grösseren Verhältnis enthalten, d. h. der beobachtete Teildruck der Essigsäure wird grösser erscheinen, als es das Raoultsche Gesetz verlangt. Destilliert man andererseits eine sehr verdünnte Essigsäurelösung, also in der Gegend von $x = 0$, so wird das Entgegengesetzte stattfinden, aber nur in Bezug auf die Gesamtkonzentration der Essigsäure im Dampfe, denn bei unseren Versuchstemperaturen waren auch die verdünntesten Essigsäurelösungen reicher an Doppelmolekeln; somit werden die Abweichungen der Teildrucke vom Henryschen Gesetze verhältnismässig kleiner sein als diejenigen vom Raoultschen Gesetze. Im ersten Falle würde der methodische Fehler (bedingt durch kurze Destillationszeit) verstärkt, im zweiten vermindert werden.

Da nun alle diese Umstände bei den ausgeführten Rechnungen nicht berücksichtigt werden konnten, so darf der erreichte Anschluss der Rechnung an die Erfahrung als genügend betrachtet werden, um die Gültigkeit der Margulesschen Differentialbeziehung auch für Gemische von Körpern mit anomalen Dampfdichten zu beweisen. Dieser Schluss erscheint uns um so mehr berechtigt, als bereits früher Nernst[1]) die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für die einzelnen Molekülgattungen der Essigsäure in sehr verdünnten Benzollösungen experimentell bewiesen hat.

d. Pyridingemische.

Die Messungen an Pyridingemischen wurden durch die mangelhafte Reinheit des benutzten Pyridinpräparates sehr beeinträchtigt, und deswegen dürfen sie nur als vorläufige Orientierungsversuche angesehen werden.

Durch Versuche von Gardner[2]) und André[3]) wurde es sehr wahrscheinlich gemacht, dass sich Essigsäure mit Pyridin chemisch verbindet. Aus dem Verhalten der Gemische dieser Stoffe bei fraktionierter Destillation schloss Gardner auf die Existenz einer komplexen Verbindung von der Zusammensetzung: $2\,C_6H_5N,\ 3\,CH_3COOH$. Dieselbe zeigt einen konstanten Siedepunkt (139—140°), zersetzt sich aber teilweise

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 132 (1891).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1587 (1890).
[3]) Compt. rend. **125**, 1187 (1897); **126**, 1105 (1898).

bei der Destillation und den Dampfdichtebestimmungen nach scheint im gasförmigen Zustande kaum existenzfähig zu sein. Gardners Beobachtungen wurden später von André bestätigt und insofern erweitert, als er noch die Bildungswärme dieser hypothetischen Verbindung zu + 5·75, resp. + 5·9 Kal. bestimmt hatte.

Es war somit sehr interessant zu prüfen, ob die Margulessche Beziehung auch in diesem komplizierten Falle, wo ausser abnormen Dampfdichten der einen Komponente noch chemische Wirkungen ins Spiel kommen, ihre Gültigkeit behalten würde. Aus thermodynamischen Gesichtspunkten konnte daran nicht gezweifelt werden, da die Pyridin-Essigsäureverbindung im Dampfzustande in messbaren Mengen kaum vorkommen dürfte[1]). Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen auch unzweideutig die in Fig. 23 und Tab. 47 mitgeteilten Resultate der Messungen und Berechnungen, obwohl der Verlauf der beobachteten Teildruckkurven nur in groben Zügen durch die Rechnung wiedergegeben wird.

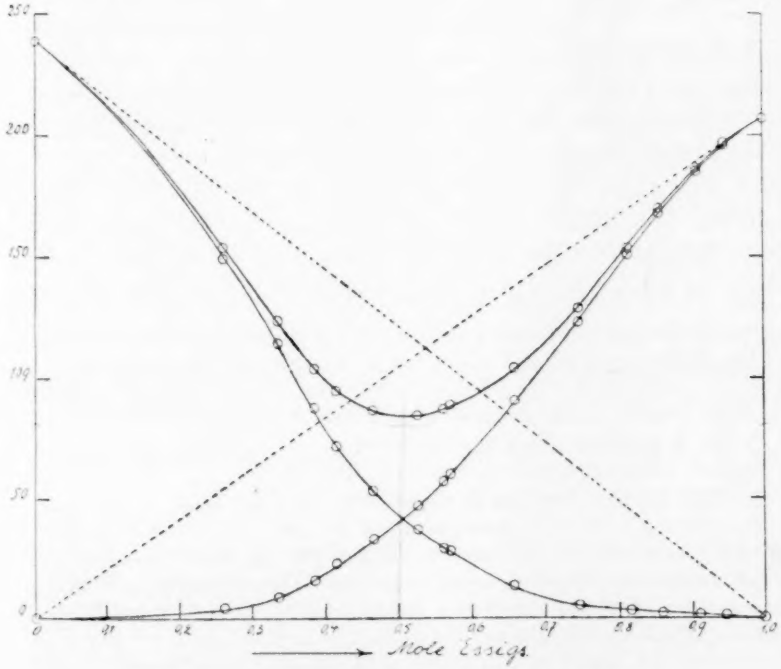


Fig 23. Essigsäure und Pyridin bei $t = 80{\cdot}05°$.
(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

[1]) Nach den Dampfdichtemessungen von Gardner, loc. cit.

Tabelle 47.

Essigsäure[1]) und Pyridin[2]) bei $t = 80{\cdot}05°$.
(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

Nr.	Mol-Gewicht Essig	Lösung		Destillat		beobachtet			berechnet III		
		Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	68·39	23·70	26·43	2·43	2·80	4·30	149·3	153·6	7·6	136·3	143·9
2	73·62	32·05	33·62	6·52	6·97	8·61	114·9	123·5	13·9	105·2	119·2
3	79·32	38·74	38·68	15·50	15·45	16·10	88·0	104·1	20·3	85·0	105·3
4	82·75	42·82	41·72	24·90	24·06	22·7	71·8	94·6	25·0	73·9	98·9
5	86·40	48·72	46·51	40·34	38·23	33·0	53·4	86·4	33·9	58·1	92·0
6	89·97	55·87	52·66	58·70	55·54	47·0	37·6	84·6	48·1	41·2	89·3
7	91·79	59·98	56·36	69·19	65·95	57·4	29·6	87·0	58·2	32·8	91·0
8	92·30	60·86	57·12	70·80	67·50	60·0	28·9	88·9	60·4	31·2	91·6
9	96·14	70·24	66·01	89·20	87·16	90·6	13·4	104·0	89·5	16·6	106·1
10	98·77	78·64	74·66	96·74	95·96	123·0	5·2	128·2	122·1	7·9	130·1
11	100·4	84·82	81·51	98·75	98·19	150·4	2·8	153·2	148·7	3·9	152·6
12	101·3	88·52	85·80	99·17	98·95	167·8	1·8	169·6	164·6	2·3	166·9
13	101·8	92·83	90·97	99·56	99·42	185·3	0·9	186·2	182·4	1·06	183·5
14	102·2	95·73	94·56	99·67	99·56	195·9	0·8	196·7	193·2	0·5	193·7

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{\beta_2}{2} = -3{\cdot}64.$$

Ähnlich gestalten sich die Verhältnisse bei den Gemischen des Pyridins mit Wasser. Goldschmidt und Constam[3]) hatten aus Destillationsversuchen auch bei diesen Körpern auf die Existenz einer „Molekularverbindung": $C_6H_5N.3H_2O$ geschlossen, welche einen konstanten Siedepunkt (92—93°) zeigt, aber im Dampfzustande beinahe vollständig (wenigstens bis auf 96%) in ihre Komponenten zerfällt. Für die Bildung eines Hydrats spricht ferner noch die von Prof. Drude[4]) beobachtete starke Absorption der elektrischen Schwingungen[5]) durch

[1]) Den Berechnungen wurde ebenso wie bei Essigsäure-Toluolgemischen das jeweilige Molekulargewicht der Essigsäure im Dampfe zu Grunde gelegt.

[2]) Die Dampfdichte des Pyridins wurde von Thenius (Dissert. Göttingen 1861) etwas grösser als die theoretische gefunden, nämlich 2·916 statt 2·736.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2976 (1883).

[4]) Nach einer Privatmitteilung von Dr. Bredig.

[5]) Vergl. hierüber Drude, Diese Zeitschr. **23**, 266 (1897).

Bemerkung. Bei den Gemischen der Essigsäure sowohl mit Pyridin wie auch mit Benzol und Toluol hatte ich gelegentlich ein ausserordentlich starkes Absorptionsvermögen derselben für atmosphärische Luft beobachtet. Wurde nämlich nach einer beendeten Destillation das Siedegefäss mit Kühler und Manometer (unter Ausschluss des Windkessels) auf kurze Zeit in Verbindung mit der äusseren Luft gebracht und darauf in sich selbst abgeschlossen, so hatte sich in einigen Stunden der Druck im Inneren des Apparates von etwa 750 mm bis auf 150 mm, resp. 100 mm gesenkt. Daraus ergiebt sich schätzungsweise das Verhältnis der Konzentration der Luft in Lösung zu derjenigen im Dampfraume zu 5 und sogar 10.

wässerige Pyridinlösungen. Somit erscheint es sehr wahrscheinlich, dass in den Lösungen obiger Körper sich folgende Reaktion:

$$(3H_2O) + C_6H_5N \rightleftarrows C_6H_5N.3H_2O$$

abspielt. Ich versuchte deshalb zunächst, die Gleichgewichtskonstante (K) derselben aus den Messungen der Brechungskoëffizienten (siehe Tab. 12) zu berechnen. Zu diesem Zwecke wurde vorausgesetzt, dass die gebildete Menge der fraglichen Verbindung einfach den Abweichungen der beobachteten Brechungskoëffizienten von den nach der Mischungsregel berechneten proportional sei[1]); also in der Gleichung:

$$\frac{y}{(x-y)(1-x-y)} = K \qquad (I)$$

wurde $y = \alpha.\Delta_n$ gesetzt, wo α den unbekannten Proportionalitätsfaktor bedeutet. Derselbe wurde aus 23 paarweisen Zusammenstellungen der Gleichungen (I) ziemlich konstant = 1·343 gefunden. Darauf hatte man die in Tab. 48 mitgeteilten Werte von K berechnet, welche genügend konstant zu sein scheinen, um für die Goldschmidtsche Auffassung eine weitere Stütze zu bilden.

Tabelle 48[2]).

Nr.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
k	1·60	1·70	1·67	1·56	1·50	1·50	1·57	1·69	1·90	(2·20)

Was die Gültigkeit der Margulesschen Beziehung für das betreffende Flüssigkeitspaar anbetrifft, so ist es mir nicht gelungen, dieselbe auf unzweideutige Weise nachzuweisen.

Wie bereits aus der Fig. 24 zu ersehen ist, wurde das betreffende Versuchsmaterial durch besonders grosse analytische Fehler und die mangelhafte Beschaffenheit des einen Präparates zu stark beeinträchtigt, als dass man mit demselben die Prüfung der Integralgleichungen (4) mit Erfolg hätte vornehmen können. Zwar hatte ich bei der direkten Prüfung der Differentialgleichung (1) $\left[\text{in der Form: } K = -\frac{dp_1}{dp_2}.\frac{p_2}{p_1}.\frac{x}{1-x} = 1\right]$ auf graphischem Wege nicht stark von 1 differierende Werte erhalten, wie es die Tab. 49 zeigt, aber diese Art der Rechnung ist nicht genügend exakt, um aus obigem Resultat sichere Schlüsse ziehen zu können. Deshalb möchte ich die endgültige Beantwortung dieser Frage weiteren Experimentaluntersuchungen überlassen. —

[1]) Auf die Zulässigkeit solcher Rechnungen hatte van't Hoff bereits im Jahre 1881 in seinem Werke: Ansichten der organischen Chemie 1, 34 hingewiesen.

[2]) Die Zahlen dieser Kolumne entsprechen denjenigen der Tabelle 12.

Tabelle 49.

Mole H_2O	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
k	0·85	0·86	0·89	1·03	1·01	1·15	1·17	1·10	1·00

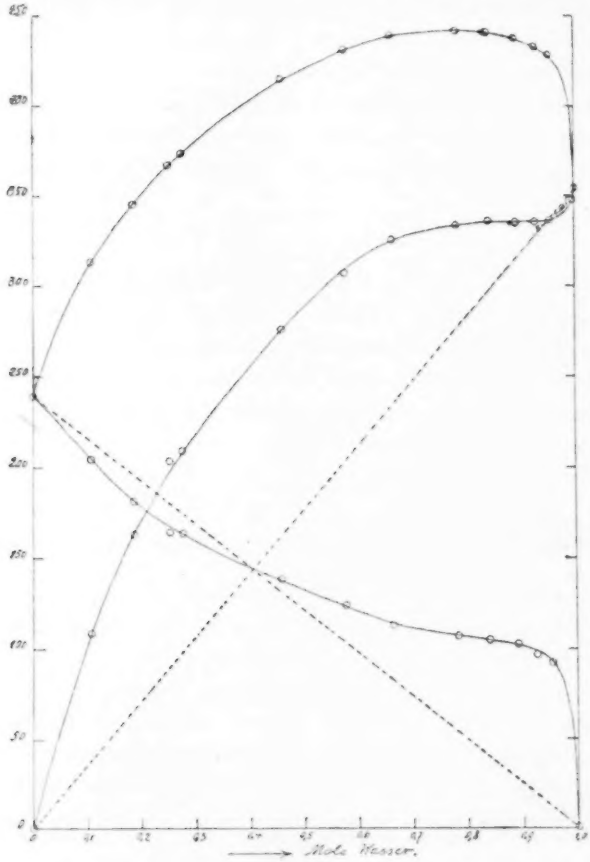


Fig. 24.
Pyridin und Wasser.

3. Übersicht der bis jetzt untersuchten Flüssigkeitsgemische.

Zum Schluss dieser Arbeit möchte ich eine Zusammenstellung der bis jetzt in Bezug auf die Dampfdruckverhältnisse untersuchten Flüssigkeitsgemenge geben. In der folgenden Tabelle sind in der zweiten Kolumne die betreffenden Flüssigkeitskombinationen angegeben, wobei die im flüssigen Zustande „associierenden" Stoffe kursiv gedruckt wurden. Die Buchstaben und Zahlen der dritten Kolumne beziehen sich auf die

Litteraturnachweise, wobei die Buchstaben angeben sollen, auf welchem Wege der Charakter der Totaldampfdruckkurven festgestellt wurde, es bezeichnen: *S* die Siedemethode,
D isopiestische Destillation,
T Druckmessungen.

Minima des Totaldampfdruckes.

(1) *Wasser* mit *HCl* — D 10, 3, 26.
(2) „ „ *HFl* — D 27.
(3) „ „ *HBr* — D 27.
(4) „ „ *HJ* — D 27.
(5) „ „ HNO_3 — D 3, 10, 26, 27.
(6) „ „ H_2SO_4 — D 27.
(7) „ „ $HClO_4$ — D 28.
(8) „ „ *Ameisensäure* — D 29, T 19.
(9) Pyridin „ *Ameisensäure* — D 1, 13.
(10) „ „ *Essigsäure* — D 1, 13.
(11) „ „ *Propionsäure* — D 1, 13.
(12) *Aceton* „ Chloroform — S 16, 30, T 34.
(13) *HCl* „ CH_3OCH_3 — T 12.
(?) (14) *Methylalkohol* mit Äthyljodid — D 33.

Maxima des Totaldampfdruckes.

(15) *Wasser* mit *Propylalkohol* — D 16, T 19.
(16) „ „ *Isopropylalkohol* — D 11, 23.
(17) „ „ *Trimethylkarbinol* — D 7.
(18) „ „ *Allylalkohol* — D 20.
(19) „ „ *Buttersäure* — D 20, T 19.
(20) „ „ Pyridin — D 14, T 34.
(21) *Äthylalkohol* mit Chloroform — S 16, 24, 30.

---

(1) André, Compt. rend. **125**, 1187 (1897); **126**, 1105 (1898). — (2) Alluard, Ann. Chim. Phys. (4) **1**, 243 (1864). — (3) Bineau, Ann. Chim. Phys. (3) **7**, 257 (1843). — (4) Berthelot, Compt. rend. **57**, 430 (1863); Lieb. Ann. **128**, 321. — (5) Brown, Journ. Chem. Soc. **35**, 547 (1879). — (6) Brown, Journ. Chem. Soc. **39**, 517 (1881); Chem. Centralbl. **13**, 6 (1882). — (7) Butlerow, Journal der Russ. Physik.-chem. Ges. 1871, 155; Lieb. Ann. **162**, 229. — (8) Chancel, Lieb. Ann. **151**, 298. — (9) Carveth, Journ. of Phys. Chem. **3**, 193 (1899). — (10) Dalton, Berzelius Jahresber. **11**, 71 (1832). — (11) Erlenmeyer, Lieb. Ann. **126**, 307. — (12) Friedel, Bull. Soc. Chim. **24**, 160 (1875). — (13) Gardner, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1587 (1890). — (14) Goldschmidt und Constam, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2976 (1883). — (15) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 110. — (16) Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317 (1899). — (17) Haywood, Am. Chem. Soc. **21**, 994 (1899). — (18) Hartmann, Commun. Phys. Laborat. Leiden, Nr. 43 (1898). — (19) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34 (1881). — (20) Konowalow, Dissertation St. Petersburg 1884 (russ.) — (21) Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **40**, 397 (1895); (5) **46**,

(22) *Äthylalkohol* mit Tetrachlorkohlenstoff — S 16.
(23) „ „ *Schwefelkohlenstoff* — S 2, D 4.
(24) „ „ Methylcyanid — S 32.
(25) „ „ Benzol — S 16, 30, T 21.
(26) „ „ Toluol — T 21.
(27) *Methylalkohol* mit *Aceton* — S 24.
(28) „ „ Chloroform — S 16.
(29) „ „ Tetrachlorkohlenstoff — S 17, D 31.
(30) „ „ Methylcyanid — S 32.
(31) „ „ Benzol — S 17.
(32) *Essigsäure* „ Toluol — T 34.
(33) *Aceton* mit *Schwefelkohlenstoff* — T 34.
(34) Methylal mit *Schwefelkohlenstoff* — T 34.
(35) Äthylacetat mit Äthyljodid — T 34.
(36) „ „ Tetrachlorkohlenstoff — T 34.

Abwesenheit ausgezeichneter Punkte.

*(37) *Wasser* mit *Methylalkohol* — T 19.
*(38) „ „ *Äthylalkohol* — S 16, T 19.
(39) „ „ Glycerin — S D 15.
*(40) „ „ *Essigsäure* — T 19.
*(41) „ „ *Propionsäure* — T 19.
*(42) „ „ *Aceton* — S 9, 16.
(43) *Äthylalkohol* mit *Methylalkohol* — S 17.
*(44) „ „ *Aceton* — S 16, 30.
*(45) „ „ Äther — S 16, 24.
*(46) „ „ *Schwefelkohlenstoff* — S 2.
*(47) *Methylalkohol* mit *Aceton* — S. 16.
(48) „ „ Äther — S 17.
*(49) *Aceton* mit Äther — S 16.
*(50) „ „ Tetrachlorkohlenstoff — S 16.
(51) *Aceton* mit Benzol — S 17.
*(52) *Essigsäure* mit Benzol — T 34.
(53) *Schwefelkohlenstoff* mit Benzol — S 9, D 5.

---

42 (1898). — (22) Linebarger, Journal of American Chem. Soc. **17** (1895). — (23) Linnemann, Lieb. Ann. **136**, 40. — (24) Pettit, Journ. of Phys. Chem. 3, 349 (1899). — (25) Regnault, Mém. de l'Académie de France **26**, 715 (1862). — 26) Roscoe und Dittmar, Lieb. Ann. **112**, 327 (1859). — (27) Roscoe, Lieb. Ann. **116**, 203 (1860). — (28) Roscoe, Lieb. Ann. **121**, 353 (1861). — (29) Roscoe, Lieb. Ann. **125**, 319 (1862). — (30) Thayer, Journ. of Phys. Chem. **3**, 36 (1899). — (31) Thorpe, Chem. Soc. Journ. **35**, 544 (1879). — (32) Vincent et Delachanel, Ann. Chim. Phys. (5) **20**, 207. — (33) Wanklyn, Proceed. Roy. Soc. 12, 534 (1863). — (34) Zawidzki, Diese Arbeit.

*) Die Dampfdruckkurve verläuft konkav gegen die Abscissenaxe.

(54) *Schwefelkohlenstoff* mit CCl_4 — D 6.
*(55) „ „ Äther — S 2, D 25.
(56) Äther und Benzol — S 17.
(57) Chloroform mit Benzol — T 22.
(58) „ „ Toluol — T 22, S 17.
*(59) Tetrachlorkohlenstoff mit Äthyljodid — T 34.
*(60) „ „ Chloroform — S 16.
*(61) „ „ Benzol — S 17, T 21, 34.
*(62) „ „ Toluol — T 21, 22.

Geradlinige Dampfdruckkurven.

(63) Benzol mit Chlorbenzol — T 22.
(64) „ „ Brombenzol — T 22.
(65) „ „ Äthylenchlorid — T 34.
(66) Toluol mit Chlorbenzol — T 22.
(67) „ „ Brombenzol — T 22.
(68) Äthylenbromid mit Propylenbromid — T 34.
(69) Methylchlorid mit CO_2 — T 18.

Diese Tabelle zeigt uns, dass es fast ausschliesslich associierende Stoffe sind, welche in Gemengen einen von gerader Linie abweichenden Verlauf der Totaldampfdruckkurven aufweisen. Es hätte somit den Anschein, als ob die Association und die chemische Wechselwirkung die einzigen Faktoren wären, welche die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische bedingen.

Geht man nämlich von den Gasen aus und setzt die Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes voraus, so darf das Daltonsche Partialdruckgesetz für Gasgemische folgendermassen graphisch veranschlaulicht werden.

In dieser Figur sind als Abscissen die Konzentrationen der Gase (A und B), ausgedrückt in Molenbrüchen, als Ordinaten ihre Partialdrucke bezogen auf den Druck des reinen Stoffes als Einheit, gewählt worden.

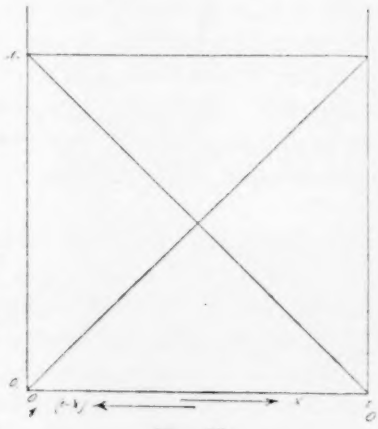


Fig. 25.

Erfahren die beiden Gase A und B eine teilweise Dissociation, z. B. in dem Sinne:

$$A_2 \rightleftarrows A + A,$$

so werden ihre Partialdrucke im allgemeinen folgende Gestalt annehmen:

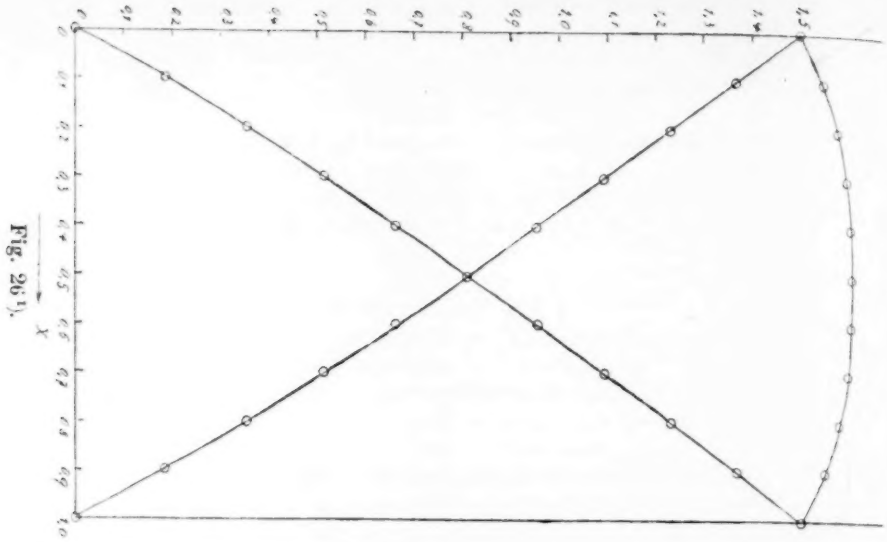


Fig. 26[1]).

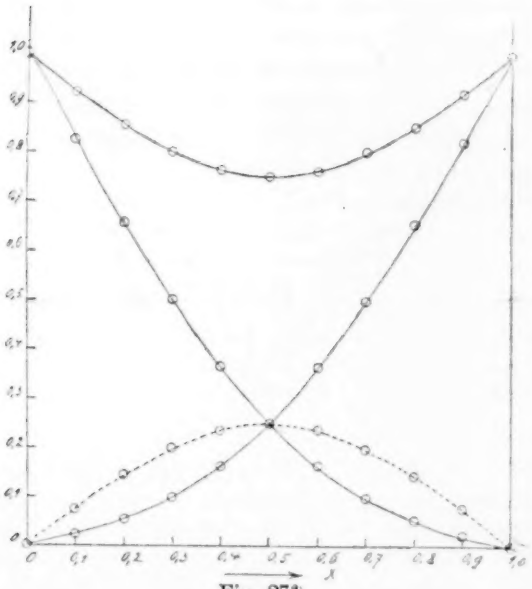


Fig. 27[2]).

Würden sie dagegen aufeinander chemisch einwirken, z. B. im Sinne der Gleichung:

$$A + B \rightleftarrows AB,$$

dann würden ihre Partialdrucke durch die nebenstehende Fig. 27 dargestellt, in welcher die dritte (punktierte) Kurve den Partialdrucken der Verbindung AB entspricht.

Wie man sieht, besteht zwischen diesen idealen Verhältnissen und denjenigen, welche thatsächlich bei Flüssigkeitsgemischen beobachtet werden, eine gewisse Analogie. Dem ersten Typus entspricht z. B. das Verhalten der Flüssig-

[1]] Diese Kurven wurden unter der Annahme berechnet, dass die Gleichgewichtskonstante $k = 0{\cdot}5$ sei.

[2]) Die Gleichgewichtskonstante $k = 4$ angenommen.

keitsgemische Nr. 63—69, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Totaldampfdrucklinie statt der Abscissenaxe parallel zu verlaufen mit derselben einen bestimmten Winkel bildet. Dies ist aber kein prinzipieller Unterschied, da sich für jedes Flüssigkeitsgemisch eine bestimmte Temperatur ermitteln lässt, bei welcher beide reinen Substanzen denselben Dampfdruck besitzen. Weiter lässt sich über die unter Nr. 63—69 genannten Stoffe sagen, dass sie weder im flüssigen Zustande associiert sind, noch bei ihrer Vermischung messbare Wärmetönungen zeigen.

Dem Typus III würden die Gemische Nr. 1—14 entsprechen, bei welchen Minima der Dampfdrucke vorkommen. Dass bei allen diesen Gemischen irgend welche chemische Wirkungen stattfinden müssen, dafür sprechen die grossen Wärmemengen, die sich bei ihrer Herstellung entwickeln. Es genügt, auf die bedeutenden Lösungswärmen anorganischer Säuren im Wasser hinzuweisen. Dass dabei die Molekeln der Säuren in Ionen gespalten werden, ist eine allgemein bekannte Thatsache. Ausserdem giebt es aber noch zahlreiche Thatsachen, welche dafür sprechen, dass die Säuremolekeln mit dem Wasser bestimmte Verbindungen, sogen. Hydrate bilden. Ebenso sind die Mischungswärmen des Pyridins mit organischen Fettsäuren ziemlich gross, und der entgegengesetzte chemische Charakter dieser Stoffe macht es sehr wahrscheinlich, dass bei ihrem Zusammentreffen chemische Wirkungen stattfinden. — Auch beim Vermischen des Acetons mit Chloroform findet eine bedeutende Wärmeentwickelung statt, und die Fähigkeit der Ketone, verschiedene Additionsreaktionen einzugehen, macht auch in diesem Falle das Zustandekommen einer wenig beständigen Verbindung sehr plausibel. Bei dem Gemische $HCl + CH_3OCH_3$ wurde von Friedel die Bildung einer chemischen Verbindung ganz unzweideutig festgestellt. Schliesslich was das Gemisch Nr. 14 anbetrifft, so existieren über dasselbe so spärliche experimentelle Angaben, dass man darüber nichts sicheres aussagen kann.

Dem Typus II entsprechen die Flüssigkeitspaare Nr. 15—36, die Maxima der Dampfdrucke zeigen, und zum grossen Teil die Gemenge Nr. 37—62, deren Dampfdruckkurven gegen die Abscissenaxe konkav verlaufen. Es sind dies meistenteils Gemische associierender Stoffe wie z. B. des Wassers, der Fettalkohole, Fettsäuren, Ketone u. s. w. Eine Ausnahme scheinen nur die Gemische der Äther, Ester, des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs zu bilden, für welche bis jetzt kein messbarer Betrag der Association festgestellt werden konnte.

Tritt zugleich Association und chemische Wirkung auf, wie dies z. B. bei den meisten angeführten Gemengen mit Minima der Dampf-

druckkurven der Fall ist, so können je nach den Umständen entweder ein Minimum oder ein Minimum mit zwei Maxima zu gleicher Zeit auftreten. Ich glaube somit, dass die von Ostwald vorhergesehene Möglichkeit eines gleichzeitigen Auftretens mehrerer (stets in ungerader Zahl) ausgezeichneter Punkte in Dampfdruckkurven binärer Gemische am wahrscheinlichsten bei derartigen Gemengen zu realisieren wäre (insbesondere bei den Pyridinsäuregemischen [1]).

Die eben geschilderte Analogie in dem Verhalten der Gas- und Flüssigkeitsgemenge, obwohl sehr verlockend, erscheint mir dennoch nicht ganz stichhaltig, insbesondere da sie in weiterer Entwickelung zu Konsequenzen führt, welche mit der Margulesschen Beziehung nicht vereinbar zu sein scheinen. Es wäre also voreilig, noch mehr darüber zu reden, ehe das massgebende Thatsachenmaterial zusammengebracht ist. Zum Schlusse will ich nur erwähnen, dass ähnliche Betrachtungen zum Teil bereits von Le Chatelier [2]) angestellt wurden. — Er weist nämlich auf die Thatsache hin, dass bis jetzt die Erscheinungen der teilweisen Mischbarkeit von Flüssigkeiten ausschliesslich bei Gemengen associierender Stoffe (Wasser, Fettalkohole, Fettsäuren, Schwefel [3])) beobachtet wurden. Andererseits ist es aber bekannt, dass die Teildruckkurven associierender Flüssigkeiten stets konkav gegen die Abscissenaxe verlaufen und dabei gewöhnlich einen Wendepunkt aufweisen. Deshalb meint Le Chatelier, dass es für jeden associierenden Stoff eine bestimmte Temperatur giebt, bei welcher der Wendepunkt seiner Teildruckkurve in ein Maximum und Minimum übergeht, und somit das

[1]) Zur Aufsuchung dieser vielfachen ausgezeichneten Punkte, besonders bei niedrig siedenden Gemischen, würde sich vielleicht folgendes einfache Verfahren eignen, das mit ganz geringen Flüssigkeitsmengen (es genügen 10—15 ccm) in kurzer Zeit auszuführen ist. Man bestimmt zu diesem Zwecke bei einer konstanten Temperatur die Brechungskoëffizienten beider Flüssigkeiten *A* und *B*, beschickt darauf den Pulfrich mit 1—2 ccm der Flüssigkeit *A*, setzt zu derselben etwas von der Flüssigkeit *B* hinzu, bestimmt den Brechungskoëffizienten dieses Gemisches und lässt darauf einen Teil desselben verdampfen Bestimmt man nun den Refraktionskoëffizienten des Rückstandes, so lässt sich daraus die Richtung angeben, in welcher die Zusammensetzung des Gemisches infolge der Verdampfung eine Änderung erfahren hat. Wird in dieser Weise eine grössere Zahl von Gemengen der Stoffe *A* und *B* untersucht, so lässt sich daraus das Vorhandensein und ungefähr auch die Lage des eventuellen Maximums oder Minimums der Dampfdruckkurve feststellen. Das Verfahren hat sich in der Praxis sehr gut bewährt.

[2]) Ann des Mines **11**, 216 (1897).

[3]) Man vergleiche darüber: Abacheff, Recherches sur la dissolubilité mutuelle des Liquides, Seite 14. Moscou 1857. — W. Alexejew, Wied. Ann. **28**, 305 (1886). — V. Rothmund, Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898); besonders S. 488.

bis dahin homogene Gemenge heterogen wird. Leider konnte diese Erscheinung bis jetzt nur in einem einzigen Falle beobachtet werden. Duclaux[1]) giebt nämlich an, dass Benzolessigsäuregemenge bei -11^0 heterogen werden. Andererseits hatte Nernst[2]) beobachtet, dass diese Gemische oberhalb 80^0 ein Maximum der Totaldampfspannung zeigen. Bei den Essigsäuretoluolgemischen wird das Maximum der Totaldampfspannung mit steigender Temperatur immer ausgeprägter, also dürfte man erwarten, dass diese Gemenge bei genügend hoher Temperatur heterogen werden. Diesbezügliche Versuche in zugeschmolzenen Röhrchen führten aber zu keinen eindeutigen Resultaten, da beim starken Erhitzen nur ein schwaches Opalisieren, aber keine deutliche Trübung beobachtet wurde. Ebenso konnte ich beim Abkühlen keine Entmischung konstatieren.

4. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde:

1. eine bequeme Methode zur experimentellen Bestimmung der Teildrucke von Komponenten binärer Flüssigkeitsgemische ausgearbeitet, und
2. die Gültigkeit der Margulesschen Beziehung für 13 binäre Gemenge von Flüssigkeiten, sowohl mit normalen, wie auch mit abnormen Dampfdichten, experimentell bewiesen.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor W. Ostwald im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch bin ich Herrn Dr. Bredig und insbesondere Herrn Dr. R. Luther für ihre stets bereitwilligst erteilten Ratschläge zum grossen Dank verpflichtet.

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) 7, 265 (1876).
[2]) Diese Zeitschr. 8, 132 (1891).

Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren.

Von

W. Ostwald.

Zweite Mitteilung[1]).

(Mit 16 Figuren im Text.)

1. Von verschiedenen Freunden und Fachgenossen bin ich aufmerksam gemacht worden, dass periodische Erscheinungen, die mit denen der Passivität verknüpft sind, schon früher von anderen Forschern, insbesondere von Schönbein beobachtet worden seien. Mir waren diese Beobachtungen nicht unbekannt, habe ich doch über sie bereits früher[2]) geschichtlich berichtet. Ob und wieweit sie mit den periodischen Erscheinungen am Chrom übereinstimmende Ursache haben, kann sich erst herausstellen, nachdem beide Gruppen von Thatsachen genauer erforscht sind, als gegenwärtig der Fall ist; inzwischen wird es vielleicht das Interesse an diesen lange vernachlässigten Vorgängen steigern, wenn hier zunächst ein Bericht über jene älteren Forschungen gegeben wird.

Die erste Nachricht über ein regelmässiges Alternieren der chemischen Reaktion finde ich in einer Arbeit von Fechner, welche im Anschlusse an die älteren Untersuchungen von Keir[3]) und Wetzlar[4]) die Passivität des Eisens in silberhaltiger Salpetersäure behandelt[5]).

Der Versuch von Fechner bestand darin, dass er Eisen in Silberlösung passiv machte und dann Salpetersäure in ziemlich beträchtlicher Menge zu der Flüssigkeit setzte, so dass in ihr frisches Eisen unter heftiger Reaktion angegriffen wurde. Bei einem bestimmten Betrage der Säure wurde auch das passive Stück aktiv, ging aber bald wieder

---

[1]) Aus den Abhandl. d. K. S. Ges. d. Wissensch., math.-phys. Kl. (2) **26** (1900).

[2]) Elektrochemie, S. 699. Leipzig 1896.

[3]) Phil. Trans. 1790, 359. — Schweigg. Journ. f. Chemie und Physik **53**, 151 (1828).

[4]) Schweigg. Journ. **49**, 470 (1827).

[5]) Schweigg. Journ. **53**, 141 (1828).

in den passiven Zustand über. „Ich habe jedoch bei wiederholten Versuchen bemerkt, dass die Erscheinung hierbei gewöhnlich noch nicht stehen blieb, vielmehr das Auflösen des Eisens und Wiederblankwerden nebst Auflösen des gefällten Silbers wohl vier- bis sechsmal, oft sehr schnell hintereinander, abwechselten, wobei jedesmal die Ablenkung der Magnetnadel auf das Entgegengesetzte übersprang, bis das Eisenstäbchen zuletzt jedesmal unwirksam liegen blieb".

In einer späteren Arbeit von Herrschel[1]) finden sich ähnliche Beobachtungen mit Salpetersäure ohne Silber mitgeteilt. Auch er hat Intermittenzen gesehen, wenn die Konzentration der Säure zwischen der lag, bei welcher das Eisen sofort inaktiv wurde, und der geringeren, bei der es auch unter dauernder Einwirkung nie den passiven Zustand annahm. „In diesem Zwischenstadium sieht man eine sehr bemerkenswerte Erscheinung, welche zuweilen eintritt: die Wirkung hört für einen Augenblick auf, beginnt dann wieder, und so mehrmals hintereinander mit krampthaften Intermittenzen, die sich in Zwischenräumen von $^1/_2$ und $^1/_5$ Sekunde wiederholen, zuweilen aber so schnell, dass man sie nicht zählen kann. Sind sie langsam, so sieht man deutlich, dass das Aufhören der Wirkung sich von dem einen Ende des Drahtes zum anderen fortpflanzt, ohne dass man sagen könnte, warum sie an dem einen Ende früher aufhört, als an dem anderen."

2. Ganz ähnliche Erscheinungen beschreibt etwas ausführlicher Schönbein[2]).

„Hat man entweder einen Eisendraht oder die Enden eines zur Gabel gebogenen durch wiederholtes Eintauchen in Salpetersäure von 1·35 und einer Temperatur von 12—15° indifferent gemacht, befinden sich die Gabelenden in der Säure, und berührt man vermittelst eines in dieselbe tauchenden Kupfer- oder Messingdrahtes eines der Drahtenden, so werden gemäss meiner früheren Angabe beide gleichzeitig, und zwar im vorliegenden Falle langsam aktiv. Diese Thätigkeit ist jedoch nicht, wie man erwarten sollte, eine stetige, sondern sie findet stossweise statt; mit anderen Worten, es wird unter diesen Umständen der Eisendraht abwechselnd passiv und aktiv, und dies geschieht anfänglich in Intervallen von etwa einer Zeitsekunde, welche jedoch im Verlaufe der Aktion immer kürzer werden, bis endlich die rasche Wirkung eintritt. .... Hier und da ereignet es sich, dass nach einer gewissen Zahl solcher Stosswirkungen der Eisendraht in den Zustand voll-

[1]) Ann. Chim. Phys. **54**, 87 (1833).
[2]) Pogg. Ann. **38**, 444 (1836).

kommener Indifferenz zurücktritt, welcher Zustand indessen immer wieder aufgehoben wird, wenn man das Eisen innerhalb der Säure mit einem Messing- oder Kupferdrahte berührt. Sehr häufig zeigt sich aber beim Eisendraht diese Tendenz zum Rückfalle in die Indifferenz so stark, dass die stossweise Thätigkeit nur dadurch unterhalten werden kann, dass man das Eisen in fortwährender Berührung mit einem Messingdraht erhält.

„Veranlasst man in der nämlichen Säure an mehreren, untereinander nicht verbundenen Drähten gedachte Pulsationen, so finden an denselben die Stösse nicht ganz gleichzeitig statt; immer erfolgen sie an dem einen Draht etwas rascher als an dem anderen, jedoch ist die Differenz nie sehr gross; bringt man aber die Drähte entweder innerhalb oder ausserhalb der Säure in leitende Verbindung, so finden an dem ganzen Drahtsysteme die Pulsationen haarscharf gleichzeitig statt, und tritt dauernde Indifferenz an einem Drahte ein, so erfolgt die nämliche in demselben Augenblicke an allen übrigen Drähten, wie gross auch deren Anzahl sein mag. . . .

„Wendet man eine Säure 1·35 an und erwärmt dieselbe nach und nach, so tritt die Erscheinung um so schwieriger ein, je höher der Wärmegrad geht, auch erfolgen die Pulsationen mit Steigerung der Temperatur immer schneller auf einander, bis endlich bei einem bestimmten Wärmegrad der Säure, den ich aber noch nicht genau ausgemittelt habe, die rasche Wirkung eintritt, die immer eine stetige ist. . . . Ein beachtenswerter Umstand ist, dass diese immer an der Oberfläche der Säure und niemals unterhalb derselben beginnt, was wohl nicht aus einer Verschiedenheit der Temperatur der verschiedenen Flüssigkeitsschichten erklärt werden kann. Was nun die das fragliche Pulsieren aufhebende Wirkung des Wassers betrifft, so lässt sich diese leicht nachweisen. Lässt man z. B. in die Säure, in welcher ein Eisendraht eben pulsiert (ich weiss für die Erscheinung keinen besseren Ausdruck zu brauchen), Wassertropfen fallen, so erfolgen die Stösse um so schneller auf einander, je mehr Wasser zugesetzt wird, und hat die Säure einen bestimmten Verdünnungsgrad erreicht, der ebenfalls von mir noch nicht genauer bestimmt worden ist, so tritt die stetige rasche Wirkung ein, die durch kein Mittel mehr in die pulsierende umgewandelt werden kann.“

Eine Erklärung der von ihm beobachteten Erscheinung giebt Schönbein nicht; vielmehr weist er auf den Widerspruch hin, in welchem sie mit den gebräuchlichen Anschauungen über chemische Verwandtschaft steht.

3. Dass die chemische Passivität in wesentlichem Zusammenhange mit dem elektrochemischen Verhalten des Eisens steht, ist von allen Beobachtern festgestellt und erörtert worden. Daher lassen sich hier gleich noch die Beobachtungen erwähnen, welche Fechner[1]) im Anschlusse an seine früheren (s. o.) mit Hilfe des Galvanometers angestellt hat. Seine Versuche bestanden darin, dass er zwei Metalle und eine etwa achtprozentige, schwach sauer reagierende Lösung von Silbernitrat mit einem Galvanometer in einen Kreis schloss und die Ablenkungen beobachtete. Es ergab sich, dass wiederholte Schwächungen und Verstärkungen des Stromes, auch Umkehrungen seiner Richtung eintraten, namentlich wenn eines der Metalle Eisen war; da aber die Vorgänge durch die unmittelbare Einwirkung der Metalle auf die Silberlösung zu verwickelt sind, als dass sie Hoffnung auf eine ausreichende Zergliederung gewähren könnten, so mag es bei der Nachricht sein Bewenden haben, dass auch unter solchen Umständen mehrfache Umkehrungen oder Schwingungen beobachtet worden sind.

4. Die Erscheinungen des Passivwerdens durch Salpetersäure und des Pulsierens scheinen mit einander verbunden zu sein, denn es finden sich in der Litteratur noch einige Angaben für andere Metalle, wie Wismut und Kobalt, die darauf hindeuten. Andere Flüssigkeiten, als Salpetersäure, haben indessen anscheinend niemals Pulsationen beobachten lassen, und Schönbein giebt ausdrücklich an, dass die Halogensäuren die Entstehung der Passivität verhindern.

Dagegen erhält man ähnliche Vorgänge in grösserer Mannigfaltigkeit, wenn man verschiedene Metalle zur Anode einer Zersetzungszelle macht. Hier rühren die ersten Beobachtungen von Schönbein her der sie am Eisen in verdünnter Schwefelsäure gefunden hat.

Er schloss eine „starke galvanische Zelle", wahrscheinlich eine Grovesche, durch eine Kathode von Platin und eine Anode aus Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure und fand, dass dann das Eisen bald passiv wird. Dadurch entsteht eine so starke Polarisation, dass kein sichtbarer Strom mehr durch die Zelle geht, und die Wasserstoffentwickelung am Platin aufhört. Wird nun zwischen die beiden Elektroden eine Nebenleitung gelegt, durch die ein Teil des Stromes abgezweigt wird, so hängen die nun auftretenden Erscheinungen von dem Widerstande dieses Brückendrahtes ab. Ist er sehr klein, so geht fast kein Strom durch die Zersetzungszelle, und es wird kein Wasserstoff entwickelt. Ist er etwas grösser, so verstärkt sich der Strom in der Zelle,

[1]) Pogg. Ann. **47**, 1 (1833).

und es tritt eine Wasserstoffentwickelung am Platin unter Lösung des Eisens zu Ferrosalz auf. Wird der Widerstand des Nebenschlusses noch grösser, so verstärkt sich der Strom in der Zersetzungszelle, und bald wird ein Punkt erreicht, wo das Eisen passiv wird, und die Wasserstoffentwickelung wieder aufhört.

Ehe aber dieser Zustand endgültig erreicht ist, erscheint ein Zwischenstadium, in welchem der Strom in der Zelle und die Wasserstoffentwickelung intermittiert oder pulsiert[1]).

Dieses war bei Schönbeins Versuchsanordnung eingetreten, als der Verbindungsdraht aus Kupfer beim Durchmesser von einer halben Linie eine Länge von etwa 18 Fuss hatte (was einem Widerstand von rund 0·06 Ohm entspricht). „Alsdann entwickelt sich kein Wasserstoff an der negativen Elektrode im Augenblicke, wo man die beiden Quecksilbernäpfe (des Nebenschlusses) durch den Draht verbindet. Wenn man aber während einiger Sekunden den so gebildeten Stromkreis geschlossen lässt, so beginnt sich der Wasserstoff an der negativen Elektrode zu entwickeln, und zwar mit grösserer Lebhaftigkeit, als wenn der Draht nicht so lang wäre. Doch dauert diese Gasentwickelung nur einige Sekunden, worauf ein Ruhestand folgt; dann beginnt die Entwickelung nach kurzer Zeit wieder, um ein zweites Mal aufzuhören, und dieser Wechsel wiederholt sich ziemlich lange, bis schliesslich der positive Eisendraht in den Zustand vollständiger Passivität übergeht."

Über die Deutung dieser Erscheinungen war Schönbein im wesentlichen klar, denn er setzt später auseinander, dass, wenn der Draht durch einen nur eben zureichenden Strom passiv gemacht worden ist, und kein Strom weiter durchgeht, die lösende Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf den passivierenden Überzug sich geltend macht. Ist dann der Überzug verschwunden, so kann wieder der Strom durchgehen, passiviert das Eisen, und die Erscheinungen wiederholen sich in derselben Reihe.

Auch mit anderen Metallen hat Schönbein Versuche angestellt, aber nur beim Kupfer ähnliche Erscheinungen in abgeschwächter Form erhalten können. Als unter allen Umständen wesentlich erwies es sich, dass der Elektrolyt an der Anode Sauerstoff entwickelte; trat an dessen Stelle ein Halogen auf, so konnte weder Passivität, noch Pulsation erreicht werden.

5. Ziemlich ähnlich diesen zweiten Arbeiten Schönbeins waren die Untersuchungen von Joule[2]), die sich indessen auf ein etwas ausge-

[1]) Archives de l'électricité **2**, 269 (1842).

[2]) Phil. Mag. **24**, 106 (1844).

dehnteres Material und mannigfaltigere Umstände erstreckten. Er fand unregelmässige Leitung bei der Anwendung einer Anode aus amalgamiertem Zink unter der Wirkung von 6 Daniellzellen, also bei etwa 6·7 Volt Spannung. Die Nadel des eingeschalteten Galvanometers machte die wunderlichsten Bewegungen, und die Platte zeigte verschiedenes Aussehen je nach der Stromstärke, indem sie sich während des starken Stromes mit einem weisslichen Überzug bedeckte, der den Strom schwächte, dann plötzlich verschwand und wieder einen starken Strom entstehen liess.

Regelmässiger wurden die Verhältnisse, als eine Kathode von amalgamiertem Zink und eine Anode von starkem Eisendraht benutzt wurde. Bei fünf Zellen fand eine ununterbrochene Entwickelung von Sauerstoff am Eisen statt; als aber die Batterie auf drei Zellen reduziert wurde, entstand eine intermittierende Wirkung. „Zuerst wurde das Eisen gelöst, und die Nadel wurde auf 45° abgelenkt. Dann begann es, Sauerstoff zu entwickeln, und die Nadel fiel gleichzeitig schnell, bis sie bei 15° stand; dann hörte die Entwickelung des Sauerstoffs plötzlich wieder auf, und die Nadel sprang vorwärts und schwang um ihre frühere Ruhelage bei 45°. Das Eisen blieb in jedem dieser Zustände rund eine halbe Minute, und ein weisses Häutchen zog sich jedesmal über seine Oberfläche in dem Augenblicke, wo der Sauerstoff sich eben entwickeln wollte, und verschwand plötzlich, wenn die Entwickelung aufhörte.

„Nachdem ich diese merkwürdige Erscheinung einige Zeit beobachtet hatte, fiel mir ein, zu versuchen, was geschehen würde, wenn ich zwei Zersetzungszellen mit der Batterie verbinden würde, so dass sich der Strom zwischen den beiden positiven Elektroden von Eisen teilen müsste. Als ich den Versuch machte, ergab sich, dass die Wirkung in beiden Zellen intermittierte, und dass merkwürdigerweise der Zustand beider Eisendrähte sich gleichzeitig veränderte. Sie begannen, immer Sauerstoff ungefähr zu derselben Zeit zu entwickeln, und wenn einer von ihnen aufhörte, Sauerstoff zu entwickeln und oxydiert und aufgelöst wurde, so geschah das gleiche mit dem anderen in demselben Augenblicke.

„Wenn beide Elektroden Sauerstoff entwickelten, so war es nur nötig, eine von ihnen einige Augenblicke herauszuheben, so dass ein kleiner Teil ihrer Oberfläche der Luft ausgesetzt war, und sie dann wieder in die Säure zu tauchen. Augenblicklich nahmen beide Eisendrähte den entgegengesetzten Zustand an. Die gleiche Wirkung trat ein, wenn eins der Eisenstücke unterhalb der Säure mit einem Stück Eisen oder Zink berührt wurde."

Die Erklärung, welche Joule giebt, ist im wesentlichen die gleiche, wie sie Schönbein gegeben hatte, und geht nur insofern weiter, als das Eintreten der Passivität bei starkem Strome in sehr interessanter Weise durch die Verarmung der dem Eisen zunächst befindlichen Schicht am Ion SO_4 erklärt wird, wodurch der Sauerstoff des Wassers zur Entwickelung gebracht und damit die Passivierung des Eisens bewirkt wird. Joule schliesst sich hierin ganz den von Daniell entwickelten Ansichten an, die bekanntlich den modernen Ionentheorien in auffallendem Masse nahe stehen.

Sehr zu beachten ist die Bemerkung, dass nicht alle Eisensorten sich in dieser Beziehung gleich verhalten. „Mit gewissen Proben von Eisen und Stahl gelang es mir überhaupt nicht, während ich mit einem Stücke rechtwinkeligen gezogenen Eisens von $^1/_4$ Zoll Breite und $^1/_8$ Zoll Dicke die Intermittenzen mit zwei, drei, vier und sogar fünf Daniellschen Zellen erhalten konnte. In diesen Fällen war die Flüssigkeit (wie früher) aus einem Teil konzentrierter Schwefelsäure und sechs Teilen Wasser zusammengesetzt; die negative Elektrode bestand aus platiniertem Silber, und ein Diaphragma war vorhanden, um den an der negativen Elektrode entwickelten Wasserstoff von der positiven Elektrode fern zu halten."

Die Messung der unter diesen Umständen auftretenden Stromstärken ergab, dass ihr Unterschied in den beiden Zuständen annähernd den gleichen Wert hatte. Dies bedeutet, da der Widerstand vermutlich sich nicht erheblich änderte, dass zwischen beiden Zuständen ein bestimmter Potentialunterschied in der Zelle, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach am Eisen vorhanden war.

Die Wiederholung der oben erwähnten Versuche mit amalgamiertem Zink ergab, dass bei 6—10 Daniellzellen die Erscheinung des Alternierens eintrat, nur folgten sich die beiden Zustände sehr schnell, so dass fünf Sekunden fast die längste beobachtete Periode war. Auch hier verhielten sich zwei nebeneinander in denselben Kreis geschaltete Zersetzungszellen isochron.

6. Gegen die Auffassung von Schönbein und Joule lässt sich geltend machen, dass sie die Hauptsache, das Pulsieren, nicht genügend erklärt. Nehmen wir an, das Eisen sei als Anode passiv geworden und unterliege nun der Wirkung der verdünnten Säure. Dann wird der Strom nicht plötzlich einsetzen können, da der Überzug nur stufenweise verschwindet, sondern er wird allmählich stärker werden müssen, in dem Masse, wie der Überzug dünner wird. Dann aber muss auch die passivierende Wirkung des Stromes zunehmen, und das Ende wird sein, dass

beide Wirkungen, die lösende der verdünnteren Säure und die den Überzug regenerierende des Stromes sich gegenseitig die Wage halten, und an Stelle des Pulsierens ist hiernach die Einstellung auf eine mittlere Stromstärke zu erwarten.

Es ist für diese Überlegung offenbar gleichgültig, als was man den passivierenden Überzug auffasst. Es ist nur die Voraussetzung gemacht worden, dass die Passivität nicht plötzlich eintritt, sondern stufenweise; und gerade dieses ist von Schönbein zu wiederholten Malen betont und mit Versuchen aller Art belegt worden.

Fragt man, was vorhanden sein muss, damit das Pulsieren eintritt, so ist die Antwort, dass der Ablauf der Vorgänge an irgend einer Stelle unstetig werden muss, so dass er den wirksamen Ursachen nicht annähernd proportional bleibt. Könnte ein Umstand nachgewiesen werden, durch welchen nach einem gewissen Betrage der Einwirkung der lösenden Säure der noch übrige passivierende Überzug plötzlich verschwindet, oder durch welchen während der langsamen Entstehung der Passivität diese plötzlich auf einen hohen Wert springt, so wäre damit die Erklärung gegeben.

7. Die Ähnlichkeiten und Unterschiede, welche die von mir am Chrom beobachteten Erscheinungen den eben geschilderten gegenüber zeigen, lassen sich aus dem Gesagten ohne weiteres entnehmen, so dass sie nicht besonders erörtert zu werden brauchen. Wohl aber geben mir jene Mitteilungen Veranlassung, einige einfache Versuchsanordnungen zu beschreiben, mittels deren man gegebene Proben des Metalls auf ihre Fähigkeit, sich periodisch zu lösen, untersuchen, und die entsprechenden Thatsachen einem grösseren Kreise anschaulich machen kann.

Leite man den Wasserstoff, der sich bei der genannten Reaktion entwickelt, in eine mit Wasser gefüllte, schwach geneigte Röhre entlang und lässt zwischeneinander Abstände beobachten, welche der Entwickelungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional sind. Zweckmässiger als mit Wasser füllt man die Röhre mit etwas verdünntem Glycerin, da es leichter ist, hierin regelmässige Erscheinungen zu erhalten. Man übersieht dann unmittelbar an der Blasenreihe die schnelle und langsame Entwickelung und kann sie, wenn man die Röhre in das Lichtbündel eines Projektionsapparates stellt, einem grösseren Auditorium vorführen.

Um die Unterschiede der elektromotorischen Kraft je nach den beiden Reaktionsweisen des Chroms vorzuführen, verbindet man mit den beiden Klemmen eines Galvanometers zwei Platindrähte, an welchen einerseits ein Stück schwingendes, andererseits ein Stück nichtschwingen-

des Chrom befestigt ist. Werden beide Stücke in Salzsäure gebracht, so dass sie sich nicht berühren, so macht das Galvanometer bald regel-

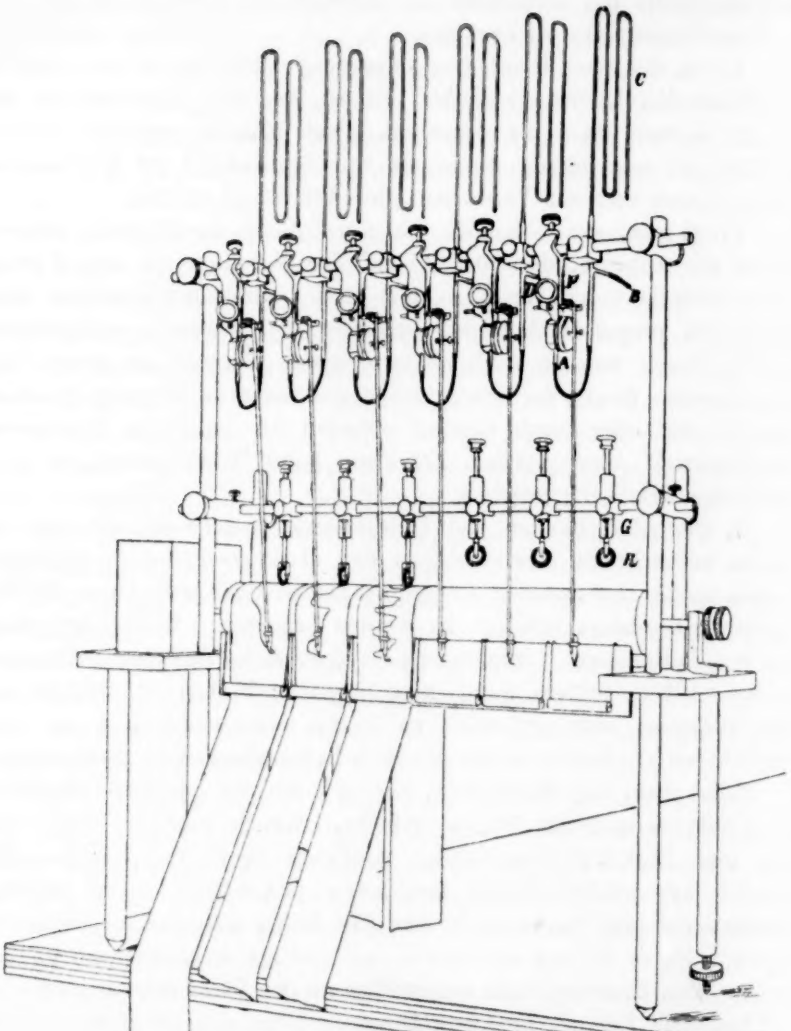


Fig. 1.

mässige Ausschläge, welche die gleiche Periode haben, wie die Gasentwickelung. Dabei ergiebt sich, dass das schwingende Chrom im thätigen Zustande anodischer, im trägen Zustande kathodischer ist, als

das nicht schwingende Metall, denn die Ausschläge erfolgen abwechselnd nach beiden Seiten der Ruhelage. Diese Thatsache erscheint von Wichtigkeit für die Theorie der Erscheinung.

Man kann auch ohne grosse Schwierigkeit die Gleichzeitigkeit der chemischen und der elektrischen Wirkung nachweisen. Zu diesem Zwecke bringt man den Draht mit dem schwingenden Chrom in eine beiderseits offene breite Röhre, die unten mit Pergamentpapier oder Tierblase festgebunden und dann mit Salzsäure gefüllt ist. Das andere Ende der Röhre wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen das Gasableitungsrohr nach dem Blasenzähler führt. Diese Vorrichtung wird in ein grösseres Glas mit Salzsäure gestellt, welches das nicht schwingende Chrom an seinem Draht aufnimmt. Man sieht dann wie in gleichem Rhythmus die enge und weite Reihe der Gasblasen im Blasenzähler und der rechte oder linke Ausschlag im Galvanometer auftreten. Und zwar eilt die elektrische Erscheinung der Gasentwickelung etwas voraus, was sich ohne weiteres aus dem schädlichen Raume im Gasentwickler erklärt.

Mittels dieser einfachen Hilfsmittel kann man sich leicht von der Hauptercheinungen überzeugen; insbesondere ist die Beschleunigung den Perioden durch Erhöhung und ihre Verlangsamung durch Erniedrigung der Temperatur, sowie der Einfluss der Katalysatoren auf solche Weise unzweideutig zu beobachten und vorzuführen.

8. Für die andauernde Beobachtung und Messung kann natürlich nur ein Registrierverfahren benutzt werden. Das in der ersten Abhandlung beschriebene hat sich dauernd bewährt, nur habe ich an dem Apparate einige Änderungen angebracht, die ein bequemeres und genaueres Arbeiten bezwecken.

Fig. 1 und 2 zeigen den Apparat in seiner gegenwärtigen Gestalt, wie er mir in sorgfältiger Ausführung vom Mechaniker des physikalisch-chemischen Instituts, Herrn F. Köhler, erbaut worden ist.

Die Schreibkapsel *A* (Fig. 2) ist aus Hartgummi gedreht. Dies hat den grossen Vorteil, dass sich die Gummihaut darauf viel länger im brauchbaren Zustande erhält, als bei einer metallenen Kapsel. Das Messing macht an der Stelle, wo die Gummihaut dicht aufliegt, dieses Material bald mürbe und undicht, so dass ich in meinem älteren Apparate den Gummi alle zwei Wochen erneuern musste. Mit dem Bezug des neuen Apparates habe ich nur vier Monate gearbeitet, ohne dass er einer Erneuerung bedurft hätte.

Um die Gummihaut auf die Kapsel zu bringen, benutzt man einen Gummistopfen von etwas grösserem Durchmesser, als die Kapsel. Über

diesen wird erst ein Gummiring gestreift, der die Haut festhalten soll, und dann wird mittels eines Tropfens Wasser die Gummihaut an der Stirnfläche des Stopfens festgeklebt. Setzt man nun den Stopfen auf die Kapsel und streift den Gummiring vom Stopfen ab, so dass er in die Nute der Kapsel gelangt, so ist alsbald die Gummihaut mit der erforderlichen geringen Spannung befestigt, und man ist des lästigen Festbindens überhoben.

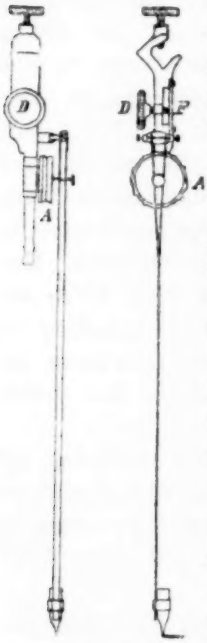


Fig. 2.

Die Kapsel wird mittels eines zwischengelegten Gummiringes luftdicht auf einen messingenen Träger geschraubt, dessen Gestalt aus der Zeichnung Fig. 2 hervorgeht. Der Träger besteht aus zwei Stücken, die durch eine starke Feder *F* mit einander verbunden sind; auf diese wirkt eine Druckschraube *D*. Durch diese kann man die Kapsel in ihrer Ebene bewegen und den an ihr befindlichen Schreibhebel fein auf die Schreibfläche einstellen. Diese Einrichtung ist für bequeme und genaue Arbeit sehr wesentlich.

Der Schreibhebel ist in Spitzen gelagert und in seinem oberen Teile an einer Stelle so dünn gearbeitet, dass er leicht federt. Dadurch legt sich die Schreibfeder auch bei stärkerem Anziehen der Schraube stets nur leicht gegen das Papier. Die Versuchsgläschen werden mittels Gummischlauchs bei *B* mit dem Druckschreiber verbunden. *C* ist die Ausflusskapillare.

Die Walze hat genau 120 mm Umfang, so dass eine Minute durch 2 mm dargestellt wird. Sie wird durch ein gewöhnliches Uhrwerk getrieben, das gegen Säuredämpfe durch Einbauen in einen Kasten geschützt ist.

Zum Schreiben habe ich teilweise endloses Papier von 4 cm Breite, teilweise Streifen von 1 m Länge verwendet. Wiewohl ersteres bequemer in der Anwendung ist, habe ich meist mit letzterem gearbeitet, da ich das erforderliche dünne Schreibpapier nicht in Rollen erlangen konnte. Die Streifen werden zweckmässig mit laufenden Nummern versehen und mit diesen im Protokoll aufgeführt; dadurch sichert man sich gegen Verwechselungen und Missverständnisse.

Zum Mitnehmen des Papiers ist die Walze mit „Längsstrich“, d. h. mit einer schwachen Rauhung parallel der Axe versehen. Die Streifen werden ausserdem durch die Rädchen *R*, Fig. 1, angedrückt, deren Felge mit einem dicken Gummiring versehen ist, und die durch eine in der Führung

G vorhandene Feder gegen die Walze gedrückt werden. Soll ein Streifen nicht mitgenommen werden, so hat nur das Rädchen zu heben und durch eine kleine Drehung in Ruhe zu setzen, wofür Stift und Schlitz in der Führung vorgesehen sind.

Über die Schreibfedern ist das nötige bereits in der ersten Mitteilung gesagt worden. Der bequemeren Ablesung wegen verwende ich jetzt ein Gemisch von einem gelbroten und einem violettblauen Anilinfarbstoff. Das Gemisch schreibt schwarz und wird auch in der photographischen Aufnahme schwarz wiedergegeben. Ein wenig Glycerin in der Lösung verhindert dauernd das Eintrocknen und Verstopfen der Feder.

9. Um die Genauigkeit, mit welcher dieser Apparat die Zeiten aufzeichnet, zu bestimmen, habe ich an einer Uhr mit Sekundenzeiger einen kleinen Hebel so befestigt, dass der Sekundenzeiger bei jedem Umgange den Hebel einmal berührte und um zwei Millimeter aus seiner Ruhelage brachte. Dieser Hebel war mit dem Schreiber des Apparates durch einen Faden verbunden, und es entstand daher auf dem Papierstreifen eine Linie, die in Zwischenräumen, die je einer Minute entsprachen, einen Querstrich trug. Die Zeit, während welcher der Hebel abgelenkt war, betrug zwei bis drei Sekunden, so dass keine Zacke, sondern ein einfacher Querstrich geschrieben wurde, denn das Papier bewegte sich in dieser Zeit um weniger als ein Zehntelmillimeter vorwärts.

Der Hauptfehler, welcher hier zu befürchten ist, besteht in der Exzentrizität der Walze. Da der erste Versuchsapparat in dieser Beziehung ohne besondere Sorgfalt gebaut worden war und beim Nachmessen in der That Exzentrizität erkennen liess, welche einem grössten Zeitfehler von 20″ entsprach, so wurde der oben beschriebene neue Apparat mit einer Walze versehen, die mit besonderer Genauigkeit abgedreht worden war, und es wurde gleichzeitig die Lagerung der Axe verbessert. Das Ergebnis war, dass der von der Exzentrizität herrührende Fehler auf weniger als 0·1 mm reduziert war, denn beim Vergleich der geschriebenen Zeitlinien mit einem richtig geteilten Massstabe liessen sich seine grösseren Abweichungen erkennen. Gleichzeitig ergab sich, dass der Umfang der Walze so genau gleich 120 mm gemacht worden war, dass der Fehler höchstens $^1/_5$ % betrug. Die Apparatenfehler sind demnach so gering, dass sie gar keinen merklichen Einfluss auf die Ergebnisse der Messungen ausüben können, und ich möchte nicht unterlassen, Herrn Köhler für die gute und verständnisvolle Ausführung des „Chemographen“ die gebührende Anerkennung auszusprechen.

10. Da sich ein grosser Einfluss der Temperatur auf die Dauer der Perioden herausgestellt hatte, so mussten genauere Versuche bei konstanter Temperatur ausgeführt werden. Der gebräuchliche Thermostat hat hierbei einige Abänderungen erfahren, die wegen ihrer Bequemlichkeit hier beschrieben werden mögen.

Als Regulator dient einer mit Toluolfüllung (Fig. 3), wie er in meinem Laboratorium seit einigen Jahren gebraucht wird. Um ein bequemes Einstellen auf bestimmte Temperatur zu ermöglichen, ist er nach Art des Reichertschen Regulators mit einem seitlichen Stutzen

Fig. 3.

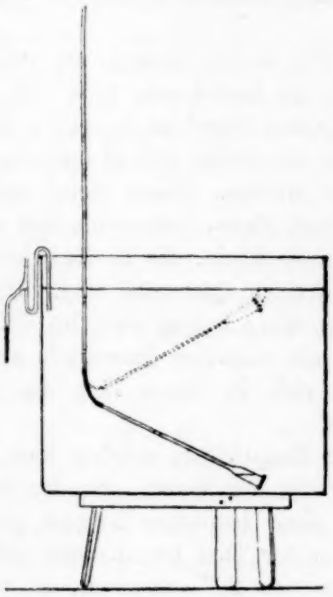


Fig. 4.

versehen, in welchem eine eiserne Schraube aus- und einwärts bewegt werden kann.

Das Rühren wird durch einen Luftstrom besorgt. Diese Einrichtung wurde gewählt, weil der Thermostat auch für die Temperaturen dienen sollte, die in der Nähe oder unterhalb der Zimmertemperatur lagen. Hierzu diente folgende Anordnung.

Das Fallrohr einer kleinen Tropfpumpe, die aus einem 1·5 m höher angebrachten Gefäss gespeist wurde, endete innerhalb des Thermostaten in einen umgekehrten Glockentrichter, der durch ein Stück Gummischlauch mit dem Fallrohr beweglich verbunden war (Fig. 4). Das

Gemenge von viel Luft und wenig Wasser, welches eine solche Pumpe[1]) liefert, trat in den beweglichen Trichter hinein, und wenn sich eine bestimmte Menge Luft darin angesammelt hatte, so hob sich der Trichter und entliess die Luft in Gestalt einer grossen Blase. Durch diese und die schwingende Bewegung des Trichters erfolgte ein völlig ausreichendes Umrühren. Das gleichzeitig eintretende Wasser, das die niedrige Temperatur der Wasserleitung hatte, kompensierte dabei die Wirkung der Ruheflamme des Regulators so weit, dass die Temperatur von 20° im Thermostaten dauernd erhalten werden konnte, obwohl die Zimmertemperatur zuweilen bis fast zu gleicher Höhe gestiegen war.

Durch einen Überlaufheber, dessen Form und Wirkungsweise sich aus Fig. 4 ergiebt, wurde der Wasserstand im Thermometer auf gleicher Höhe gehalten. Dies ist auch eine Annehmlichkeit der beschriebenen Einrichtung, da die Höhenänderungen durch Verdunstung oder Aus- und Einbringen von Gefässen sich selbstthätig ausgleichen.

11. Als nächste Aufgabe für die eingehendere Erforschung der in meiner ersten Abhandlung geschilderten periodischen Änderungen in dem Angriffe der Säuren auf gewisse Proben metallischen Chroms hatte ich messende Versuche über die zunächst nur in grossen Zügen gekennzeichneten Einflüsse der Temperatur, der Säurekonzentration und katalytischer Zusätze ins Auge gefasst.

Für diesen Zweck war es wesentlich, ein geeignetes Material zu haben, an dem die Erscheinungen konstant genug zur Ausführung von wirklichen Messungen verliefen. Die S. 52 der ersten Abhandlung erwähnten Proben alten Chroms gaben zwar Schwingungen; diese waren aber sehr wenig regelmässig, so dass sie sich zu genaueren Messungen nicht eigneten; die alten anfänglich benutzten Proben dagegen, welche sehr gute Wellen gegeben hatten, waren bis auf geringe Reste verbraucht.

In dieser Lage war es mir von höchstem Werte, dass Dr. Goldschmidt sich auf meine Bitte bereit erklärte, Schmelzungen von neuen Proben vorzunehmen, durch welche die willkürliche Herstellung von schwingendem Chrom geeigneter Beschaffenheit erzielt werden sollte. Auch hatte bereits die erste Probeschmelzung, die auf schwefelhaltiges Chrom durch Zusatz von kleinen Mengen Gips zu dem Schmelzgut gerichtet war, einen günstigen Erfolg.

Indessen war damit die Sache keineswegs endgültig erledigt. Nicht nur verhielten sich die Proben nicht ihrem Gehalt an Schwefel, wie

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 603 (1888).

ihn die Analyse ergeben hatte, entsprechend, sondern es zeigte auch anderes Chrom aus früheren Schmelzungen, welches ungefähr ebensoviel Schwefel enthielt, wie die schwingenden Proben, keine Perioden, auch unter möglichst verschiedenen Verhältnissen von Temperatur, Säuregehalt und Zusätzen aller Art.

Herr Dr. Goldschmidt hat sich daher mit mir vereinigt, um diese Frage systematisch zu untersuchen, und wir werden später über unsere Ergebnisse gemeinsam berichten. Inzwischen habe ich an dem eben erwähnten Material der gipshaltigen Schmelzen eine Anzahl neuer Beobachtungen machen können, welche so unerwartete Verhältnisse aufgedeckt haben, dass mir eine eingehendere Untersuchung wünschenswert und gerechtfertigt erschien.

Das fragliche Metall war ein kleiner Regulus von etwa 60 g Gewicht, der aus dem gewöhnlichen Gemisch von Chromoxyd und Aluminium unter Zusatz von etwas Gips erhalten worden war, und bei der von Dr. Goldschmidt geleiteten Analyse (durch Auflösen in Salzsäure und Aufnahme des Schwefelwasserstoffs aus dem entweichenden Gase) einen Gehalt von 0·13 % Schwefel ergeben hatte. Ich bezeichne das Metall kurz als Cr 13.

Das Metall wurde in Stückchen von durchschnittlich 0·15 g Gewicht zerkleinert und die Stückchen so ausgelesen, dass sie keine Schlacke oder Gusshaut enthielten. Die Beobachtung hatte gezeigt, dass diese sehr häufig Unregelmässigkeiten in den Wellen hervorbrachten, welche bei den reinen Stücken ausblieben. Der notwendigen Sparsamkeit mit dem einstweilen noch einzigen Material wegen wurden mit den unreinen Stücken solche Vorversuche angestellt, bei denen es auf die Regelmässigkeit der Perioden nicht ankam. Da ein Stückchen Metall von 0·15 g für eine mehrstündige Versuchsreihe genügte, und die zu messenden Perioden meist ziemlich kurz (einige Minuten) waren, so konnte trotz der geringen Menge des Materials doch eine ziemlich ausgedehnte Belehrung gewonnen werden.

12. Die messenden Versuche wurden zunächst so begonnen, dass ein Stückchen Cr 13 in ein aus einem Läppchen Seidentüll gebildeten Beutel gebunden und mittels eines Fadens innerhalb der Säure aufgehängt wurde. Der Tüll wurde so feinfädig und weitmaschig gewählt, wie er sich mit seiner Anwendung nur vertrug. Jedes neue Stück Metall erhielt einen neuen Beutel.

Wurde das Metall mit seinem Beutel in doppeltnormale Salzsäure (die genau eingestellt war, und zu der ganzen Untersuchung, soweit nicht andere Konzentrationen angegeben sind, ausschliesslich benutzt

wurde) gehängt und sich selbst überlassen, während die Temperatur durch den Thermostaten bei 20° erhalten wurde, so begann meist nach sehr kurzer Zeit die Wasserstoffentwickelung, und die Feder des Druckschreibers beschrieb eine aufsteigende Linie. Diese Linie erhielt bald eine kleine Einbiegung, die sich wiederholte, bei jeder Wiederholung tiefer wurde, und bald hatten sich schöne Schwingungen ausgebildet, deren Periode eine bis drei Minuten, je nach den Stücken, betrug, und die, wenn man den Versuch fortsetzte, unter langsamer Zunahme der Periode bis zur Erschöpfung des Materials andauerten, wie das früher (I, 228) beschrieben worden ist.

Es war nun zunächst festzustellen, ob ein Herausnehmen, Abwaschen, Abreiben und ähnliches mechanisches Handhaben des Metalls, wie es bei der Übertragung in andere Versuchsflüssigkeiten notwendig war, auf die Periode einen Einfluss haben würde. Um die anderen Versuchsbedingungen so konstant wie möglich zu halten, wurde folgendermassen verfahren.

Man liess das Stück Metall in einer grösseren Menge der Säure (100 bis 250 ccm) angehen, bis sich regelmässige Schwingungen ausgebildet hatten. Dann wurde das Metall herausgenommen, verschiedener Behandlung, wie angegeben, unterworfen und in dieselbe Säure zurückgebracht. Um diese aber nicht durch die wiederholten Proben immer wieder zu verändern, wurden diese Einzelversuche in je 10 ccm der Säure angestellt, die aus der Gesamtmenge in kleine Gläschen übergefüllt und nach dem Versuche verworfen wurden. So konnten 10, bezw. 25 Versuche unter völlig gleichen Anfangsbedingungen bezüglich der Säure angestellt werden, und die von der Änderung des Metalls während der langsamen Auflösung etwa herrührenden Einflüsse konnten beobachtet werden.

Unter diesen Umständen stellten sich in der That sehr regelmässige Wellen ein, die ganz bestimmten Regeln folgten und eine Messung der Periode auf einige Prozente ermöglichten. Die beobachteten Einzelheiten, welche zu den Massregeln für die Gewinnung guter Messungen geführt haben, werden später im Zusammenhange mit diesen Messungen selbst besprochen werden. Hier soll zunächst auf eine Reihe anderer Erscheinungen eingegangen werden, welche bei der Fortführung dieser Arbeiten auftraten und der Untersuchung vorläufig eine andere Richtung gaben.

13. Während nämlich die Wellen an Regelmässigkeit nur wenig zu wünschen übrig liessen, solange auf die eben beschriebene Weise verfahren wurde, entstanden Unregelmässigkeiten, wenn ich die bereits

benutzten Stücke des Metalls zu weiteren Versuchen in frischer Säure verwenden wollte. Die anfangs in verwirrender Mannigfaltigkeit auftretenden Abweichungen liessen sich schliesslich auf folgende Regeln bringen.

Lässt man ein frisches Stück Metall in reiner Säure angehen, so stellen sich die Schwingungen wie beschrieben ein und dauern bis zur

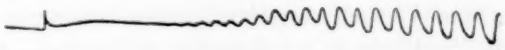


Fig. 5.

Erschöpfung des Metalls oder der Säure an. Fig. 5 giebt eine so erhaltene Aufzeichnung wieder.

Überträgt man das Metall in frische Säure, so macht es grössere und grössere Perioden, die schliesslich ganz aufhören: es „schläft ein" (Fig. 6). Dies Einschlafen besteht nicht darin, dass gar keine Auf-

Fig. 6.

lösung mehr erfolgt, sondern darin, dass der Zustand langsamer Auflösung, der sonst mit dem schneller Auflösung abwechselt, jetzt dauernd bestehen bleibt.

Die Zahl der Perioden, die das in frische Säure übertragene Stück noch schreibt, ist grösser, wenn das Metall kurze Zeit nach dem Angehen übertragen wird; sie ist ferner grösser, wenn das Metall inzwischen nicht abgewaschen wird, sondern mit der anhängenden ersten Säure in die reine kommt. Wird dagegen das Metall vor der Übertragung sorgfältig gewaschen, so macht es gewöhnlich nur eine Spitze und schläft dann ein.

Wird das eingeschlafene Metall in die Säure, in der es angegangen ist, zurückgebracht, so beginnt es alsbald wieder zu schwingen. In der zweiten Säure schläft es dagegen wieder ein, und ebenso in ganz frischer Säure.

Säure, in welcher ein anderes Stück Metall angegangen ist, wirkt ebenso, wie die eigene Säure; das Metall schwingt darin schnell und regelmässig.

Vermischt man die Säure, in welcher ein Stück Metall angegangen ist, mit frischer Säure, so erhält sich die Fähigkeit, die Schwingungen

zu unterhalten, zunächst unverändert. Nimmt man mehr und mehr frische Säure, so werden die Perioden länger, und es tritt die Neigung zum Einschlafen auf. Bei bestimmten Werten der Verdünnung, die indessen bei verschiedenen Angehversuchen sich verschieden erwiesen, verhält sich das Gemisch wesentlich wie frische Säure, d. h. das Metall will darin nicht schwingen.

Diese Eigenschaft der gebrauchten, wirksamen Säure erhält sich längere Zeit; Proben, die drei Wochen nach dem Angehen eines Stückes darin untersucht wurden, ergaben eine ebenso regelmässige Entwickelung der Wellen mit angeätztem Chrom, wie unmittelbar nach dem Angehen.

Es war mit einem Worte die Säure durch den Beginn der Auflösung eines frischen Stückes Metall unter den S. 220 geschilderten Verhältnissen in den Zustand versetzt worden, die Schwingungen zu unterhalten. Dieser Zustand verhielt sich wie ein stoffliches Ding, denn er konnte durch Vermischung mit unwirksamer Säure in seiner Wirkung vermindert und bis zur Unmerklichkeit geschwächt werden. Zur Erzeugung dieses Zustandes in der Säure war aber notwendig frisches Chrom in der beschriebenen Weise erforderlich. Gebrauchtes Chrom konnte den Zustand nicht erzeugen.

14. Die Gesamtheit dieser Erscheinungen stellte ein Problem dar, dessen Lösung nicht eben nahe lag. Die von verschiedenen Seiten mir vorgeschlagene Auffassung, dass das schwingende Chrom in der Säure „molekulare Schwingungen" erzeuge, welche sich auf neue Stücke übertragen könnten, entsprach nicht der wissenschaftlichen Auffassungsweise, welche ich für die zweckmässige halte, und so begann für mich eine Reihe von Versuchen, eine weniger hypothetische Erklärung zu finden, die mir zunächst nur Enttäuschungen bereiteten.

Da die Eigenschaft an der Säure haftete, so konnte der Gehalt an Chrom oder an Wasserstoff, der durch die beginnende Reaktion sich der Säure mitgeteilt hatte, die Ursache sein. Indessen verhielt sich Säure, welche durch Zusatz von Chromsalzlösungen oder durch Einleiten von Wasserstoff mit diesen Zusätzen versehen worden war, durchaus wie frische, so dass diese beiden Stoffe nicht beteiligt sein konnten.

Es war weiter möglich, dass folgender Umstand den Unterschied bewirkte. Die neuen Metallstücke hatten an der Luft gelegen und konnten von daher irgend etwas aufgenommen haben, was sich der Säure mitteilte und ihr die fragliche Eigenschaft gab. Ich liess also angeätzte Stücke an der Luft liegen und untersuchte sie nach einem Tage, und nach zwei Wochen. In keinem Falle wollten diese Stücke in frischer Säure dauernd schwingen.

Als ich dann von einem angeätzten Stücke mit der Beisszange einen Teil absprengte und so eine frische Metallfläche erzeugte, konnte ich gleichfalls keine Wirkung wahrnehmen.

In dieser nahezu hoffnungslosen Lage, die mich widerstandslos den „Molekularschwingungen" auszuliefern drohte, griff ich schliesslich zu dem Unwahrscheinlichsten. Sollte das Tüllsäckchen, in welchem sich die Metallstücke befanden, die Ursache des sonderbaren Verhaltens sein?

Ich liess es zunächst fort, indem ich das Metall in einen kleinen Henkelkrug aus Glas brachte, der für den Abfluss der mit gelöstem Metall beladenen Säure ein Loch im Boden hatte. Dieser Krug wurde an einem Faden innerhalb der Säure aufgehängt.

Das Ergebnis der auf solche Weise nach verschiedenen Richtungen angestellten Versuche lässt sich dahin zusammenfassen, dass nun auch das frische Metall sich wie das angeätzte verhielt. Das Chrom Cr 13 konnte überhaupt nicht mehr zum regelmässigen Schwingen gebracht werden.

Dass hieran das Glas nicht schuld war, ergab sich daraus, dass in diesen Henkelkrügen meine älteren Chromproben die schönsten Wellen schrieben.

Es wurde nun zunächst das Metall in ein Tüllsäckchen gebunden und mit diesem in den Henkelkrug gesteckt, da noch die Möglichkeit eines Einflusses der im letzteren vorhandenen räumlichen Bedingungen zu erwägen war. Das Metall schwang indessen unter diesen Umständen, wie ohne das Glas.

Nun wurde frisches Metall im Henkelkrug in 10 ccm frischer Säure gebracht und das Einschlafen abgewartet. Dann warf ich ein Stückchen Tüll, wie es zur Herstellung der Säckchen benutzt wurde, nämlich ein Quadrat von 3 cm Seite und 0·005 g Gewicht, in die Säure. Nach einigen Minuten begann das Chrom zu schwingen und schrieb die schnellen, und regelmässigen Wellen, die ich von den frischen Stücken her kannte.

Nun wurde ein neues Stückchen Tüll mit frischer Säure übergossen und die Flüssigkeit nach einigen Minuten in ein neues Gefäss übertragen. Diese Säure verhielt sich genau wie Säure, in welcher ein neues Stück Chrom angegangen war, und unterhielt die Schwingungen sowohl alter wie neuer Stücke des Metalls.

Dadurch war der wesentlichste Schritt zur Aufklärung dieser Erscheinungen gethan. Bei allen bisherigen Versuchen war das frische Chrom auch in einem frischen Tüllsäckchen gewesen, das alte dagegen in einem, welches die Einwirkung von Salzsäure und

Wasser erfahren hatte. Es musste also im Tüll etwas enthalten sein, was sich in der Säure auflöst und dieser die Eigenschaft erteilt, die Schwingungen zu unterhalten. Hätte ich gleich anfangs die Versuche in Glas ohne Tüll angestellt, so hätte ich am Cr 13 die Schwingungen überhaupt nicht beobachten können, und dieser Zufall war notwendig, um den Weg in die neuen Erscheinungen zu öffnen.

15. Bei dem geringen Gewichte des bei jedem Versuche verwendeten Tülls, 0·005 g, und dem Umstande, dass die aus dieser Menge ausziehbare Menge des wirkenden Stoffes noch genügt hatte, um 250 ccm Salzsäure wirksam zu machen, musste ich auf ungewöhnliche Schwierigkeiten bei der Ermittelung des Stoffes gefasst sein, der im Tüll enthalten war, und durch dessen Übergang in die Säure die Schwingungen des Cr 13 ermöglicht wurden. Doch erwiesen sich diese Schwierigkeiten in der That als viel kleiner, als erwartet worden war.

Da ich weissen Tüll angewendet hatte, so kamen weder Farb-, noch Beschwerstoffe in Frage, und ich wusste nichts Lösliches darin zu vermuten, als die Appretur, d. h. Stärke, die durch das heisse Plätten teilweise in Dextrin übergegangen sein mochte. Ein Versuch mit Jodlösung liess alsbald die Anwesenheit von Stärke im Tüll erkennen, und so wurden sehr verdünnte Lösungen von Stärke und Dextrin hergestellt und auf ihre Wirkung untersucht. Das Ergebnis war alsbald günstig; Dextrin und Stärke bewirken bereits in ausserordentlich geringer Menge, dass sich das Chrom Cr 13 unter regelmässiger Wellenbildung in Salzsäure auflöst.

Die Wirkung des Dextrins ist schon bei einem Gehalt von 0·00001 in der Säure deutlich, und bei 0·0001 oder 0·01 % vollständig entwickelt. Stärke scheint etwas weniger wirksam zu sein. Verschiedene Proben Dextrin ergaben Wirkungen von gleicher Grössenordnung, doch liessen sich kleine Unterschiede erkennen (s. w. u.).

Ich muss gestehen, dass ich einem chemisch so indifferenten Stoffe, wie Dextrin, die beschriebene ausserordentliche Wirkung nicht zugetraut hatte. Da mich aber die bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiete bereits gelehrt hatten, dass hier der „chemische Takt", soweit ich über ihn verfüge (d. h. der unbewusste Analogieschluss), keine brauchbare Führung gewährt, so war nur die gefundene Thatsache durch möglichst abgeänderte Versuche sicher zu stellen, und in ihrer Gesetzmässigkeit zu erforschen.

16. Bei der Untersuchung des Einflusses, welchen verschiedene Mengen Dextrin auf die Schwingungserscheinungen ausübten, erhält man abweichende Ergebnisse, je nachdem man dasselbe Stück Metall erst

in den reicheren und dann in den ärmeren Lösungen untersucht oder umgekehrt verfährt. Im ersten Falle erscheinen noch verdünntere Lösungen wirksam, als im zweiten, und der Verlauf der Schwingungen während des Versuches selbst ist wesentlich verschieden. Die einfacheren Erscheinungen treten auf, wenn man von den schwächeren Lösungen zu den stärkeren übergeht; diese sollen daher zuerst beschrieben werden.

Von einer 10 %igen Lösung von weissem Dextrin, das nach dem Siemensschen Verfahren aus ozonisierter Stärke hergestellt worden war, wurde 1 ccm mit 9 ccm Salzsäure vermischt; von dieser Lösung wurde wieder 1 ccm mit 9 ccm Salzsäure verdünnt und so fort bis zur sechsten Potenz. Dann wurde ein Stück Chrom Cr 13 in reiner Salzsäure angesetzt und am Druckschreiber beobachtet. Es macht gewöhnlich eine oder zwei grosse Wellen, dann eine kleine und schläft dann ein. Nachdem dieser Zustand erreicht ist, hat es die Eigenschaft, bei der Übertragung in neue Säure, wenn es vorher abgewaschen worden ist, alsbald eine starke Gasentwickelung zu zeigen, die aber sehr schnell auf einen kleinen Wert herabgeht und auf diesem dauernd verbleibt. Bei beliebiger Wiederholung dieses Versuches mit frischer Säure schreibt das Metall stets nur diese Anfangsspitze und schläft dann ein.

Stellt man nun den Versuch mit der an Dextrin ärmsten Lösung an, so ergiebt sich sofort, ob in dieser die Menge des Zusatzes bereits unterhalb der Wirkungsgrenze ist. Verhält sich die Flüssigkeit wie reine Säure, so trifft dies zu; anderenfalls muss die Versuchsreihe mit geringerer Konzentration des Dextrins neu begonnen werden.

Wenn man in solcher Weise zu immer höheren Konzentrationen des Dextrins hinaufsteigt, so trifft man eine Lösung, in welcher alsbald nach der Anfangsspitze weitere Wellen erscheinen. Diese Grenze ist bei dem erwähnten Dextrin bei 0·001 % gefunden worden. Sie ist natürlich bei dieser Art des Vorgehens zunächst nur in grober Annäherung innerhalb eines Verhältnisses 1 : 10 festgelegt, und zu ihrer genaueren Bestimmung sind neue Versuche mit kleineren Stufen erforderlich. Hierauf ist später einzugehen.

Verfährt man umgekehrt, so dass man die konzentriertesten Lösungen zuerst untersucht, so ist der Unterschied viel weniger deutlich. Man beobachtet natürlich bei den ersten Lösungen immer Schwingungen, die bis zu der oben angegebenen Grenze mit kleinen Unterschieden fortbestehen. Kommt man aber über die Grenze hinaus, so hören die Schwingungen keineswegs sofort auf, sondern das Chrom vollführt in der verdünnteren Lösung immer noch eine Reihe von Wellen, die lang-

sam länger werden und schliesslich auslöschen. Die Dauer dieser Erscheinung hängt davon ab, wie konzentriert die vorher benutzte Lösung in Bezug auf Dextrin gewesen war.

Man kann sich vollständig Rechenschaft von dem Verhalten des Metalls unter diesen Umständen geben, wenn man annimmt, dass sich durch Adsorption eine Spur Dextrin auf dem Metall ablagert, welche durch das Waschen nicht beseitigt wird. Diese bewirkt, dass in verdünnteren Lösungen das Metall sich anfangs verhält, als befände es sich in einer stärkeren, und dass nur langsam in dem Masse, wie diese adsorbierte Schicht sich mit der Lösung (unter Mitwirkung der Auflösung des Metalls) ins Gleichgewicht setzt, das der Konzentration der Lösung entsprechende Verhalten zu Tage tritt.

Es ist deshalb bei der Bestimmung der Grenzen stets so verfahren worden, dass von der verdünnteren Dextrinlösung zu der konzentrierteren übergegangen wurde. Hierbei ist in der Nähe der Grenze allerdings auch eine Vorsicht zu beobachten. Ein Stück Metall, das vorher nicht geschwungen hatte, schreibt seine Wellen nicht in vollständiger Ausbildung sofort, nachdem es in wirksame Lösung gebracht worden ist, sondern beginnt mit niedrigen Wellen, die schnell höher werden, so dass die vierte oder fünfte Welle gewöhnlich bereits ihre normale Ausbildung hat. Auch diese Erscheinung erklärt sich daraus, dass sich die Gleichgewichtsschicht des Dextrins an der Oberfläche des Metalls erst ausbilden muss, ehe die regelmässigen Wellen auftreten können. Die praktische Regel, die man hieraus entnimmt, ist die, den Versuch in der Nähe der Grenze nicht zu bald abzubrechen, um nicht die ersten Wellenspuren zu übersehen.

17. Um den Einfluss des Dextrins über ein grösseres Konzentrationsgebiet etwas genauer kennen zu lernen, wurde aus einer Lösung, die 1 % Dextrin enthielt, mittels doppeltnormaler Salzsäure eine Reihe von Verdünnungen nach Potenzen von $^1/_2$ hergestellt. Da vorgängige Untersuchungen Wirkungen bei 0·0001 % als möglich erscheinen liessen, wurden 16 Verdünnungen hergestellt, deren letzte demnach $^1/_{65536}$ % Dextrin enthielt.

Die Untersuchung dieser Lösungen von der verdünntesten ab mit einem und demselben Stück Chrom Cr 13 ergab erst bei der zehnten Potenz von $^1/_2$ eine eben merkliche Wirkung. Bis zu dieser Stelle hatte jede Lösung nur die Anfangsspitze gegeben, und war dann weiter eine glatte Linie geschrieben. Bei der zehnten Verdünnung zeigten sich ganz schwache Wellen, die bei der neunten sehr deutlich wurden und bei der achten die gewöhnliche Form annahmen.

Als indessen diese Versuche zur Kontrolle mit einem anderen Stücke desselben Metalls, nur offenbar von einer anders beschaffenen Stelle, wiederholt wurden, ergaben sich Abweichungen. Schon in reiner Säure entstand nicht die einzelne Spitze, sondern es bildeten sich mindestens acht Wellen aus, die immer länger wurden und schliesslich eingingen. Dieses Chrom, das sich demnach dicht an der Grenze befand, wo es selbständig weiter schwingen konnte, reagierte bereits auf die vierzehnte Verdünnung, indem diese dauernde Schwingungen hervorrief, welche keine Neigung zum Ausgehen zeigten, d. h. ihre Perioden nicht verlängerten.

Ich wurde daher zu der Vermutung geführt, dass die verschiedenen Stücke Metall auch aus derselben Schmelze sich so individuell verhalten, dass an eine allgemeingültige Bestimmung der Grenze überhaupt nicht gedacht werden konnte, und stellte eine dritte Versuchsreihe an, mehr um mich von den vorhandenen Verschiedenheiten zu überzeugen, als in der Hoffnung auf irgend welche definierten Ergebnisse. Indessen ergab sich mit diesem dritten Stück Metall, das gleichfalls in reiner Säure nach $1^1/_2$ Schwingungen zur Ruhe kam, genau die gleiche Grenze wie zuerst: die zehnte Verdünnung ergab Spuren von Wirkung, bei der neunten war sie vollkommen ausgebildet.

Diese Versuche waren mit denselben Lösungen angestellt worden, da die geringen Mengen Chrom, die bei jeder Probe in Lösung gegangen waren, nichts wesentliches geändert haben konnten.

Bei weiterer Untersuchung der Frage stellte sich heraus, dass allerdings die verschiedenen Anteile derselben Schmelze sehr bedeutende Verschiedenheiten ihrer „Dextrinempfindlichkeit“ erkennen liessen. Versuche mit verschiedenen Stücken sind daher nur für die erste Orientierung brauchbar, und wenn man vergleichende Bestimmungen erlangen will, so muss man sie mit demselben Stück Metall ausführen. Selbst in diesem Falle ist die Möglichkeit zu erwägen, dass die verschiedenen Schichten desselben Stückes, die während der Auflösung zu Tage kommen, verschiedene Eigenschaften haben können und daher nicht streng vergleichbare Resultate geben. Die in einer späteren Abteilung zu berichtenden messenden Versuche über die Wellenlängen werden hierfür Beispiele liefern. Indessen sind doch die beobachteten Unterschiede so bedeutend, dass sie auch an dem zur Zeit nicht besser vorhandenen ungleichförmigen Material sicher gestellt werden können.

Im übrigen ergaben die Versuche mit verschiedenen Konzentrationen des Dextrins keine besonderen Erscheinungen mehr. Die Wellen, welche die empfindlichen Stücke des Metalls ohne Dextrin schreiben, sind immer länger, als die in der dextrinhaltigen Lösung auftretenden. Doch zeigt

sich der beschleunigende Einfluss nur bei den ersten Zusätzen, ist der Gehalt an Dextrin etwa auf das Zehnfache der eben wirksamen Menge gestiegen, so ist dieser Einfluss erschöpft, und die konzentrierten Lösungen geben sehr annähernd die gleiche Wellenlänge. Werden die Lösungen noch konzentrierter, 1 bis 10 % Dextrin, so werden die Amplituden der Wellen stark verkleinert. Dies scheint indessen wesentlich eine mechanische Wirkung zu sein, die durch die zunehmende Zähigkeit der Lösung bewirkt wird.

18. Verschiedene Arten von Dextrin geben wesentlich die gleichen Wirkungen, wenn auch geringe Unterschiede nicht zu verkennen sind. Ich habe hauptsächlich mit dem S. 224 erwähnten Material gearbeitet und ausserdem zwei käufliche Sorten untersucht, von denen die eine weiss, die andere braun war; die erste löste sich nur unvollkommen in Wasser. Die Wirkung trat bei allen drei Proben sehr nahe in der gleichen Konzentration von 0·001 % ein.

Versuche mit demselben Stück Chrom ergaben folgendes:

Ozondextrin: Bei der Verdünnung 0·0001 % wurden keine Wellen beobachtet; 0·001 % ergab alsbald gut ausgebildete Wellen.

Weisses Dextrin: 0·0001 % keine Wellen, bei 0·001 % beginnen Wellen aufzutreten, doch ist die Schwingung noch nicht vollständig entwickelt; bei 0·01 % schöne Wellen.

Braunes Dextrin: 0·0001 % keine Wellen; 0·001 % bei einem Versuche Wellen, bei einem anderen keine; 0·01 % sofort schön ausgebildete Wellen.

Hiernach ist von den drei Proben das Ozondextrin die wirksamste, wie sie auch die reinste ist.

19. Da über die Ursache, durch welche die Ausbildung der Schwingungen beim Zusatz von Stärke oder Dextrin zustandekommt, noch keinerlei begründete Ansicht vorhanden war, so war ich bei der Untersuchung, welchen anderen Stoffen diese merkwürdige Eigenschaft zukommen könnte, auf Analogien angewiesen. Einerseits gab die Natur der Stärke und des Dextrins als Kohlehydrate Veranlassung, andere Kohlehydrate zu untersuchen; andererseits konnten es Kolloidstoffe im allgemeinen sein, welche die Schwingungen unterhalten.

Diese zweite Frage liess sich verhältnismässig leicht entscheiden, indem man anorganische Kolloide, deren es ja eine grosse Zahl giebt, untersuchte. Meine dahin gerichteten Versuche haben ein negatives Ergebnis gehabt; ich habe kein anorganisches Kolloid gefunden, welches sich dem Dextrin an die Seite gestellt hätte.

Zuerst wurde mit Kieselsäure gearbeitet. Käufliches Wasserglas, das

20% Silikat enthielt, wurde auf das Zehnfache verdünnt und mit dem gleichen Volum vierfach normaler Salzsäure vermischt, so dass die gewöhnliche zweifach normale Säure herauskam[1]). Eine Wirkung konnte nicht beobachtet werden; ebensowenig war eine Wirkung bei den vorher untersuchten grösseren Verdünnungen gefunden worden.

In ähnlicher Weise verhielt sich kolloidale Zinnsäure. Es wurde Zinntetrachlorid in Wasser zu einer Lösung aufgemacht, die ein Mol in zehn Litern enthielt, also zehntel-molar war[2]).

Eine 0·01-molare Lösung in Salzsäure, die hieraus hergestellt wurde, hatte die Eigentümlichkeit, die erste steile Zacke am Beginn des Versuches, die bei reiner Salzsäure nie ausbleibt, völlig zu unterdrücken, brachte aber keine Schwingungen hervor. Die grösseren Verdünnungen verhielten sich wie reine Salzsäure, d. h. sie gaben eine Zacke und dann nichts mehr. Dauernde oder vorübergehende Schwingungen konnten auf keine Weise beobachtet werden.

Eingehendere Untersuchungen ergaben, dass Zinnsäure (oder das aus ihr durch Reduktion entstehende Stannosalz) ein kräftiger Verzögerer ist.

20. Versuche mit den nächsten Verwandten des Dextrins führten zu positiven Ergebnissen. Es wurde bereits erwähnt, dass Stärke ganz ähnlich wirkt, wie Dextrin. Da die angewandte starke Säure ziemlich schnell dextrinbildend auf die Stärke wirken muss, so ist es nicht unmittelbar festzustellen, ob die Wirkung von noch vorhandener Stärke oder von neugebildetem Dextrin ausgeht. Aus dem Umstande indessen, dass die Empfindlichkeit ungefähr die gleiche war, wie beim Dextrin, glaube ich schliessen zu dürfen, dass die Wirkung der Stärke selbst zukommt, da die Dextrinbildung bei der angewandten Temperatur von 20° nicht augenblicklich stattfindet, während sich eine Zeitwirkung bei den Versuchen nicht bemerken liess.

---

[1]) Es ist hierbei allerdings ein Teil der Säure durch das Natron neutralisiert worden, doch ist dies ohne wesentlichen Einfluss. Denn dahin gerichtete Versuche haben mich überzeugt, dass eine Salzsäure, die mit einer äquivalenten Menge Chlornatrium versetzt ist, sich gegen das hier benutzte Chrom nicht ihrem Säuretiter, sondern ihrem Chlorgehalt gemäss verhält. Es ist mit anderen Worten innerhalb gewisser Grenzen gleichgültig, ob ein Teil der Säure in das Natriumsalz übergeführt wird, oder frei ist.

[2]) Es sei mir gestattet, um die störenden Verwechselungen zwischen den äquivalent-normalen und den molekular-normalen Lösungen zu vermeiden, die auf Mole bezogenen Lösungen **molar** zu nennen, während für die Äquivalente der eingebürgerte Name normal beibehalten werden soll. Eine Schwefelsäure, die 98 g H_2SO_4 im Liter enthält, ist also doppelt normal, aber nur einfach molar. Bei einbasischen Säuren fallen beide Begriffe zusammen.

Ich stellte dann Versuche mit Schleim- und Gallertstoffen an, wie sie sich in einigen bekannten Drogen finden, und beobachtete fast überall eine nachweisbare Wirkung. Die Lösungen derselben wurden hergestellt, indem die rohen Drogen im Verhältnis 1 : 100 mit Wasser angesetzt und je nach ihrer Natur kalt oder warm ausgezogen wurden. Da in jedem Falle ein bedeutender Rückstand blieb, stellen die nachstehenden Prozentangaben nicht den thatsächlichen Gehalt an aufgelöstem Stoffe dar, sondern geben nur eine Andeutung über die Herstellung. Da es sich in allen diesen Fällen um ungenügend definierte Gemenge handelt, so hätte eine genauere Angabe keinen Zweck.

Leinsamenschleim (kalt ausgezogen) ergab Schwingungen bei 0·1 %.

Caragheenmoos, heiss ausgezogen, gab schwache Wellen bei 0·01 %, ausgeprägte bei 0·1 %.

Salep, heiss: schwache Wellen bei 0·1 %.

Althäwurzel, kalt: Wellen bei 0·1 %.

Gummi Traganth, schwingt bei 0·01 % schwach, bei 0·1 % deutlich.

Keine Wirkung konnte bei einer Abkochung von isländischem Moos und beim Schleim von Quittenkörnern beobachtet werden; bei letzterem war indessen schon die Lösung 0·1 % so steif, dass der entwickelte Wasserstoff die Säure mechanisch vom Chrom abdrängte.

Arabisches Gummi gab eine starke Wirkung, die sich der des Dextrins nähert, denn bei 0·01 % waren die Schwingungen schön ausgebildet. Ich habe mir Sicherheit verschafft, dass die Wirkung nicht etwa von beigemengtem Dextrin (das viel zur Verfälschung des arabischen Gummis benutzt wird) herrührte. Herr Scheibner, Besitzer eines bedeutenden hiesigen Drogengeschäftes, hat mich mit einer Probe unzweifelhaft echten Sudangummis versehen, und ausserdem habe ich die Versuche mit Arabinsäure von Merck (die in einem Tropfen Kali gelöst wurde) wiederholt; in beiden Fällen erhielt ich die gleiche Wirkung. Je nach der Empfindlichkeit des Metalls trat sie bei 0·01 bis 0·001 % ein.

21. Durch die Versuche mit Arabinsäure war der Übergang auf gut definierte Stoffe gegeben. Von solchen untersuchte ich eine Anzahl von Kohlehydraten, die ich von Merck bezogen hatte. Die Ergebnisse lassen sich in den Satz zusammenfassen:

Die „Dextrinwirkung" kommt den Kohlehydraten und ähnlichen Stoffen um so ausgeprägter zu, je höher ihr Molekulargewicht ist.

Dies ergiebt sich aus folgenden Einzelheiten. Mit wenig empfindlichem Chrom wurde unwirksam befunden: Arabinose, Mannit, Isodulcit,

Melampyrit, Traubenzucker, Galaktose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, die alle in Lösungen bis zu 1 % hinauf untersucht wurden.

Dagegen war wirksam Raffinose bei 1 %, Inulin bei 0·1 %, Lichenin bei 0·01 %, Glykogen bei 0·001 %.

Als dann mit empfindlicherem Chrom Rohrzucker in stärkerer Lösung untersucht wurde, ergab sich, dass ein Gehalt von 10 % Schwingungen bewirkte; diese dauerten indessen nur etwa $1^1/_2$ Stunden an und hörten dann auf. Da dasselbe Metall gegen Dextrose von gleichem Gehalte unempfindlich war, so konnte die Erscheinung dahin gedeutet werden, dass durch die Inversion in der sauren Lösung sich die Menge des Rohrzuckers in der angegebenen Zeit so weit vermindert hatte, dass die Schwingungen nicht mehr aufrecht erhalten werden konnten.

Das gleiche Metall ergab mit 5 % Rohrzucker keine Schwingungen, dagegen mit 6 % welche, die aber bald aufhörten. Die Erklärung ergiebt sich aus dem Gesagten.

Milchzucker ergab mit diesem Metall Schwingungen bei 6 %, keine bei 3 %. Hier hörten die Wellen bei 6 % viel später auf, als bei dem entsprechenden Rohrzuckerversuch. Dies entspricht der viel langsameren Spaltung des Milchzuckers.

Dextrose hatte bei 1 %, wie angegeben, keine Schwingung beobachten lassen. Ein erster Versuch bei 10 % mit nicht sehr empfindlichem Metall ergab gleichfalls keine Schwingungen. Da ich es für möglich hielt, dass die Schwingungen durch die Schwerflüssigkeit der Lösung behindert sein könnten, versetzte ich sie mit 0·01 % Dextrin. Die alsbald auftretenden regelmässigen Wellen zeigten, dass ein solches Hindernis nicht bestand; die Schwerflüssigkeit machte sich nur in der Verkleinerung der Amplituden geltend.

Als nun aber die Versuche mit empfindlichem Chrom, das in reiner Säure eine Anzahl (5—10) Schwingungen gab, bevor es einschlief, wiederholt wurden, stellte sich heraus, dass auch Dextrose und Galaktose in konzentrierten Lösungen Schwingungen bewirken können. Solches Chrom schwang aber mit Milchzucker bereits bei drei- bis fünfmal grösseren Verdünnungen.

Ich habe, um diese Verhältnisse sicher zu stellen, drei verschiedene Stücke des Metalls, zwei sehr empfindliche und ein mässig empfindliches mit verschiedenen Lösungen von Dextrose, Galaktose und Milchzucker untersucht, um zu ermitteln, ob die an einem Stücke festgestellte Reihenfolge sich an anderen von anderer Empfindlichkeit wiederholte. Das Ergebnis war bejahend, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist. In dieser sind die Konzentrationen verzeichnet, bei denen

zuerst Schwingungen beobachtet wurden, nachdem jedesmal das Metall vorher in reiner Säure zu schwingen aufgehört hatte.

	Dextrose	Galaktose	Milchzucker
I.	10 %	10 %	3 %
II.	1·0 %	0·75 %	0·2 %
III.	1·0 %	1·5 %	0·3 %

Die Zahlen stellen erste Annäherungen dar; sie genügen aber, um zu beweisen, dass der 12 Kohlenstoff enthaltende Milchzucker mindestens dreimal stärker wirkt, als die beiden anderen Zucker mit C_6.

Erinnert man sich, dass der die C_{18} enthaltende Raffinose sich bereits unter Umständen wirksam zeigte, unter denen Rohr- und Milchzucker versagt hatten, so wird man darin eine weitere Bestätigung des obigen Satzes sehen.

Sehr bemerkenswert ist endlich, dass auch Tannin die Dextrinwirkung in ausgeprägtester Weise zeigt. Es liess schon bei 0·001 % schöne Wellen entstehen.

Rohrzucker, der zur Bildung von Kondensationsprodukten bis zur Gelbfärbung erhitzt worden war, gab keine Wirkung.

Pepton aus Fibrin war gleichfalls unwirksam.

Eine eingehendere Untersuchung dieser vielversprechenden Verhältnisse habe ich nicht vorgenommen, da die Verschiedenheit des vorhandenen Metalles eine derartige Arbeit sehr mühsam und dabei unsicher erscheinen liess. Es besteht ja die Hoffnung, durch bessere Beherrschung der massgebenden Umstände ein gleichförmigeres Material zu erhalten, und dann das Ziel schneller und sicherer zu erreichen.

22. Um aber wenigstens an einigen Beispielen die Anwendbarkeit der beschriebenen Erscheinungen zu analytischen Zwecken zu veranschaulichen, habe ich nachgesehen, ob man die Anwesenheit von Dextrin in verschiedenen Produkten erkennen könne, und habe sehr ermutigende Resultate erhalten.

Bier (braunes Kulmbacher) gab bei der Verdünnung mit Salzsäure auf 0·1 % Schwingungen. Bei grösseren Konzentrationen verschwanden die Schwingungen wieder, und auch die Anfangsspitze erschien nicht; es ist also im Bier ein Verzögerer vorhanden, der schon bei einer Verdünnung von 1 % die Schwingungen aufhebt.

Reiner Valparaiso-Honig (den ich Herrn Prof. Beckmann verdanke) liess bei 1 % schwache Schwingungen erkennen. Stärkezucker gab dagegen schon bei 0·01 % deutliche Wellen. Nimmt man als Grenze der Dextrinwirkung 0·001 % an, so wäre hiernach auf rund 10 % Dextrin im Stärkezucker zu schliessen. Dies ist indessen nur

eine ganz rohe Schätzung, da ein Vergleichsversuch mit bekannter Dextrinlösung nicht angestellt worden ist.

Eine gleichfalls von Prof. Beckmann mitgeteilte Probe Tannenhonig, der im natürlichen Zustande dextrinartige Stoffe enthält, denen aber ein kleineres Molekulargewicht zuzuschreiben ist, als dem Dextrin, ergab bei 1 % gute Schwingungen. Er wirkte also deutlich stärker, als der von solchen Stoffen freie Valparaiso-Honig.

Gewöhnlicher Stärkezucker, der Dextrin enthält, ergab Schwingungen bei 1 %. Ein unter dem Namen Dextrose in den Handel gebrachtes Produkt, das von Dextrin möglichst befreit ist, ergab in der That erst bei 10 % geringe Schwingungen. Auch diese Präparate verdanke ich Herrn Prof. Beckmann.

Diese Versuche scheinen unzweideutig darzuthun, dass die Ausbildung der Schwingungsmethode für analytische Zwecke ganz wohl möglich erscheint. Sie wird indessen aus den eben angeführten Gründen zweckmässig bis zu eingehenderer Erforschung der Haupterscheinung vertagt werden.

23. In merkwürdigem Gegensatze zu dem Verhalten des Metalls Cr 13 gegen Spuren von Dextrin steht das des älteren Metalls, mit dem die meisten Versuche der ersten Abhandlung ausgeführt worden sind. Während bei Cr 13 durch die Gegenwart des Dextrins erst regelmässige Schwingungen hervorgerufen werden, erweist sich dieser Stoff dem alten Metall gegenüber als äusserst störend.

Wenn man dies Metall, das mit Cr A bezeichnet werden soll, im Glasbecher, also unter Ausschluss von Dextrin in Säure auflöst, so treten die Erscheinungen ein, welche in Fig. 33 der ersten Abhandlung dargestellt worden sind. Es werden erst Wellen mit Guirlanden geschrieben, und dann entsteht die einfache Welle mit stark abfallendem Rücken und einer mehr oder weniger ausgebildeten Spitze kurz vor dem Abfall.

Wird ein solches Metall in die mit 0·01 % Dextrin versetzte Säure gebracht, so verschwindet diese regelmässige Zeichnung, und es entsteht die Form, welche in Fig. 38 der ersten Abhandlung dargestellt ist. Das Metall zeichnet ganz kleine, unregelmässige Zacken bei ziemlich starker Reaktion, welche durch einzelne, scharfe Senkungen unterbrochen sind. Die letzteren sind ebenso unregelmässig verteilt, wie die ersteren.

Durch die Anwendung von Lösungen, die noch weniger Dextrin enthalten, kann man sich Rechenschaft von der Entstehungsgeschichte dieser Form geben. Ein Gehalt von 0·001 % Dextrin beeinflusst die Schwingungen bereits, wenn auch nicht sehr; sie werden etwas niedriger und kürzer. Etwas mehr Dextrin (0·002 %) macht die Wellen noch

niedriger, aber länger; gleichzeitig beginnt eine Unregelmässigkeit derart einzutreten, dass lange und kurze Wellen ohne ersichtliche Regel aufeinander folgen. Bei einem Gehalt von 0·005 % Dextrin sind die Wellen noch länger und unregelmässiger, und die Erscheinung bei 0·01 % ist nichts, als die eben beschriebene, bei der die Wellen sehr lang und unregelmässig geworden sind, während sich gleichzeitig die vorher nur geringfügigen sekundären Schwingungen stark vergrössert haben.

24. Die mannigfaltigen Einflüsse, welche sich bezüglich der Schwingungsperiode des Chroms geltend machen, verlangen für ihre sachgemässe Definition quantitative Bestimmungen, und es trat als nächste und wichtigste Aufgabe die Ermittelung des Genauigkeitsgrades auf, mit welchem die Erscheinung sich messen lässt.

Schon ein flüchtiger Blick über die Tafeln der ersten Abhandlung zeigt, dass regelmässige und unregelmässige Wellen vorkommen. Da aber alle früheren Untersuchungen ohne Kenntnisse der Dextrinwirkung angestellt worden sind, so lässt sich nachträglich nicht angeben, welchen Anteil an den Unregelmässigkeiten diese unbeherrschten Einflüsse gehabt haben.

Die Untersuchungen, welche ich seitdem durchgeführt habe, haben den ersten Befund bestätigt. Neben den regelmässigen, nahezu rein periodischen Wellen kommen selche vor, welche grössere Abweichungen untereinander zeigen, und wo hintereinander unter scheinbar unveränderten oder doch nur stetig veränderten Verhältnissen unregelmässig kürzere und längere Wellen erscheinen.

Hierauf ist zunächst die Konzentration und Natur der Säure von grösstem Einflusse. Ein Chrom, welches unter bestimmten Verhältnissen regelmässige Wellen ergiebt, zeichnet unter anderen Verhältnissen unregelmässige Erscheinungen auf. Die Unterschiede liegen immer so, dass konzentriertere Säuren die regelmässigen Wellen ergeben, während bei zunehmender Verdünnung eine Grenze erscheint, an der die Unregelmässigkeit beginnt.

Hat man für irgend eine Probe des Metalls eine Konzentration gefunden, bei der es regelmässige Wellen giebt, und geht nun unter sonst unveränderten Verhältnissen zu einer verdünnten Säure über, so tritt früher oder später folgende Erscheinung ein. Die Welle besteht aus einer ziemlich plötzlichen Erhebung, auf welche ein langsamer Abfall folgt. Dann beginnen kleine Schwankungen, und eine dieser Schwankungen führt zu dem bleibenden Abfall auf den Zustand langsamer Reaktion, der indessen nur kurze Zeit dauert.

Dies ist nicht die Form, die unter allen Umständen geschrieben wird, wohl aber die Form, die bei zunehmender Verdünnung auftritt.

Und zwar verhalten sich in dieser Beziehung die verschiedenen Arten des schwingenden Chroms übereinstimmend; man findet wesentlich die gleichen Erscheinungen bei dem Metall, welches für sich und dem, welches nur bei Anwesenheit von Dextrin und ähnlichen Stoffen schwingt. Fig. 7a stellt eine Linie dar, in normaler Salzsäure (die zu verdünnt für regelmässige Wellen ist) von einem Stück Metall der ersten Art bei 20° geschrieben worden ist; Fig. 7b wurde mit Cr 13 bei 20° in normaler Salzsäure mit 0·005% Dextrin erhalten.

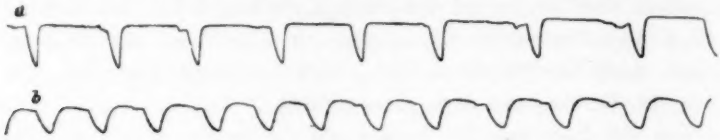


Fig. 7.

Die Betrachtung der Wellen lässt folgende Auffassung entstehen: Während der plötzliche Aufstieg eine bestimmte und unzweideutige Erscheinung ist, stellen die Schwankungen vor dem Abfall einen anscheinend unbestimmten Zustand dar, der in den anderen überzugehen bereit ist, und bei dem es von ganz geringen Verschiedenheiten abhängt, ob eine eintretende Senkung zum vollständigen Abfall führen wird, oder ob noch einmal die starke Reaktion wiederkehrt. Diese Unbestimmtheit führt daher je nach den Umständen etwas früher oder später zum vollständigen Abfall und ändert in gleichem Masse die Wellenlänge.

In der konzentrierteren Säure verschwindet die Unbestimmtheit mehr und mehr, indem sich das ganze Gebiet der Schwankungen stark zusammenzieht, und die Wellen werden regelmässig.

Erhöht man die Konzentration der Säure weiter, so werden die Wellen schneller, aber auch kleiner, und ziemlich bald verschwinden sie ganz.

Das Gebiet, in welchem brauchbare Schwingungen entstehen, ist also ziemlich eng. Bei den verschiedenen Arten Metall, die ich untersucht habe, ist es ungefähr das gleiche und liegt zwischen 1·5- und 3-fach normaler Salzsäure.

Stücke, die mit doppelt normaler Schwefelsäure gut schwingen, sind recht selten. Meist treten die Erscheinungen auf, die ich als für zu verdünnte Säure charakteristisch geschildert habe. Konzentriertere Säure giebt gelegentlich bessere Wellen; doch habe ich nur mit Salzsäure gearbeitet, weil hier die erforderlichen Konzentrationen bereits bei viel geringerem absoluten Säuregehalt erreicht sind.

25. Da das Auftreten der Unregelmässigkeiten mit bestimmten Änderungen in der Form der Wellen verbunden ist, so soll diese zunächst erörtert werden.

Die einfachsten Formen treten bei solchem Metall (Cr 13) auf, welches erst unter dem Einfluss des Dextrins regelmässig schwingt. Einige typische Beispiele sind in Fig. 8 gegeben und entheben mich

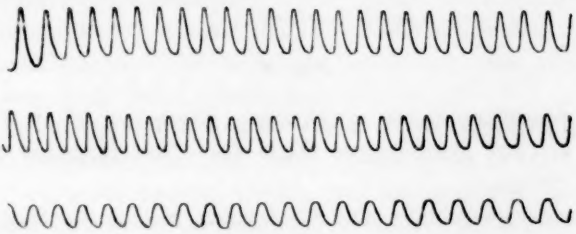


Fig. 8.

einer genaueren Beschreibung. Verschiedene Metallproben unterscheiden sich wesentlich nur durch Verschiedenheiten in der relativen Breite der Erhöhung, und es sind Übergänge vorhanden von einer Form, bei welcher nur eine schmale Spitze auftritt, bis zu einer Form, bei welcher der Zustand starker Reaktion durch annähernd gleich lange Abfälle unterbrochen ist.

Wesentlich an diesen Formen ist, dass sie beiderseits ziemlich symmetrisch sind, dass also der Anstieg ähnlich wie der Abstieg verläuft. Und zwar erfolgen beide nicht plötzlich, sondern setzen langsam ein, und sowohl der Anstieg bis zum Maximum, wie der Abstieg nach dem Minimum geht völlig stetig vor sich.

Die einzige erheblichere Mannigfaltigkeit, welche ich bei diesem Material beobachten konnte, ist das Auftreten alternierender Wellen. Diese haben die gleiche Periode, wie die gewöhnlichen; es wechselt aber

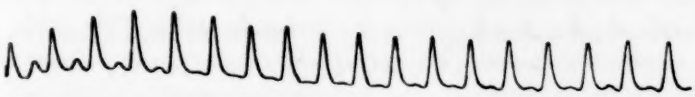


Fig. 9.

eine hohe Welle mit einer niedrigen in regelmässiger Folge ab. Diese Erscheinung kommt bei Stücken vor, welche noch einen Teil der Gusshaut tragen oder eingesprengte Schlacke enthalten. Doch habe ich an solchen Stücken auch oft die gewöhnliche Wellenform beobachtet und kann noch nicht angeben, welches die bestimmten Vor..edingungen für die alternierende Welle sind. Fig. 9 zeigt ein Beispiel dieser Form.

26. Die Temperatur verändert diese Wellen nur in solchem Sinne, dass beim Ansteigen derselben die Amplitude zu- und die Dauer abnimmt. Die Folge davon ist, dass die Wellen um so spitzer erscheinen, je höher die Temperatur wird. Einen Einfluss auf den sonstigen Charakter der Form habe ich nicht beobachten können. In Fig. 10 stellt

Fig. 10.

a die von demselben Stück in derselben Säure bei 0°, *b* die bei 20° und *c* die bei 25° geschriebene Welle dar. Der Massstab ist $^2/_3$ der natürlichen Grösse.

27. Reicher ausgebildet sind die Formen, welche das Metall schreibt, das ohne die Mitwirkung des Dextrins regelmässige Schwingungen ergiebt. Die grosse Mannigfaltigkeit der in der ersten Abhandlung abgebildeten Wellen rührt grossenteils von der Beteiligung der damals noch nicht bekannten und daher nicht geregelten Dextrinwirkung her, und die Untersuchung unter Fernhaltung dieses Einflusses hat denn auch bedeutend einfachere und übersichtlichere Ergebnisse geliefert.

Darnach lassen sich die auftretenden Formen auf drei oder vielmehr, wie die eindringendere Analyse ergiebt, auf zwei Typen bringen. Ich habe mich überzeugt, dass diese Formen und ihre Zusammensetzungen in der That bei allen verschiedenen Proben des „selbstschwingenden" Chroms auftreten, die in meinem Besitze sind, vorausgesetzt, dass überhaupt regelmässige Wellen erzielt werden.

Fig. 11 giebt ein typisches Beispiel dieser Formen. Sie treten allerdings nicht immer in solcher Regelmässigkeit und Übersichtlichkeit auf, lassen sich aber doch im Wesen jedesmal nachweisen [1]).

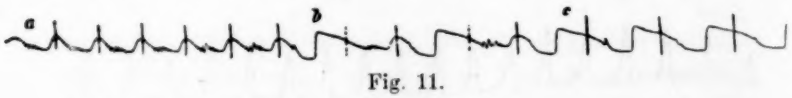


Fig. 11.

Die mit *a* bezeichnete Form, die ich die runde Welle nennen will, erscheint nur am Anfange der Schwingungen, d. h. wenn das Metall mit frischer Säure angesetzt wird. Sie erscheint nicht in allen Fällen, denn oft beginnen die Schwingungen mit einer der später zu beschreibenden Formen; wenn sie aber auftritt, so ist sie am Anfange da.

[1]) Die senkrechten Linien, welche die Wellenabschnitte kennzeichnen, sind später hinzugefügt worden. Vgl. S. 238.

Die Form besteht aus einer Art Sinuslinie mit langsamem Aufstieg und ebensolchem Abfall. Dies ist wesentlich; ich habe niemals an dieser Form einen plötzlichen Anstieg beobachtet, der für die anderen Formen typisch ist. Ein weiteres sehr auffallendes Merkmal ist die „Guirlande", die Reihe kleiner, sich regelmässig wiederholender Schwingungen während der Periode schwacher Reaktion.

Die runde Welle wird fast immer früher oder später von einer anderen Form abgelöst, welche die lange Welle genannt werden soll. Nur in einem einigen Falle habe ich beobachtet, dass sich die runde Welle bis zum Ende des Lösungsvorganges erhielt.

Diese lange Welle *b* besteht aus einer plötzlichen Erhebung, auf welche eine langsame Senkung folgt. Diese geht in die „Guirlande" über; dann folgt ein zweiter Anstieg von runder Form, nach welchem sich die Linie zu der für die langsame Reaktion charakteristischen Lage senkt. Am Beginn dieser Senkung tritt noch eine einsame kleine Spitze auf, die zuweilen nur schwach ausgebildet ist, sich aber immer, wenn auch nur durch eine Schwankung in der Linie, erkennen lässt.

So verwickelt und eigensinnig diese Gestalt erscheint, so regelmässig tritt sie auf. Sie ist also jedenfalls der Ausdruck gesetzmässiger Verhältnisse.

Diese lange Welle pflegt gleichfalls nicht dauernd von dem Stücke innerhalb eines längeren Versuches geschrieben zu werden, sondern sie geht in eine dritte über, welche sich dann weiter nicht mehr ändert, als durch die Sättigung der Säure oder die Auflösung des Metalles bedingt wird: sie wird länger und niedriger, ohne dabei ihren Charakter zu verlieren.

Diese Form, welche ich die kurze Welle nennen will, ist aus Fig. 11, *c* ersichtlich. Sie teilt mit der langen Welle die Eigenschaft des plötzlichen Anfanges. Wo aber diese in die Guirlande übergeht, macht die kurze Welle nur eine oder einige wenige Spitzen und fällt dann auf die Linie der schwachen Reaktion herab, auf der sie einige Zeit verbleibt. Doch beträgt die Dauer der schwachen Reaktion meist kaum die Hälfte von der der starken.

Die Reihenfolge des Auftretens der drei Formen ist völlig gesetzmässig; nie habe ich die runde Welle anders, als unmittelbar nach dem Angehen des Versuches gesehen. Sie ist oft nicht ausgebildet nachzuweisen, und nur die runden Formen der ersten, wenig regelmässigen Linien des Druckschreibers lassen ihre Herrschaft erkennen. So wie aber die erste grosse Spitze geschrieben ist, erscheinen nur die beiden anderen Formen, die lange Welle und die kurze.

Ferner erscheint die lange Welle nicht hinter der kurzen, nachdem solche wiederholt geschrieben waren. Die einzige Gelegenheit, bei der sich die Reihenfolge einmal umkehren kann, ist der Fall, wenn nach mehreren langen Wellen die ersten kurzen auftreten. Dann wird zuweilen noch eine lange Welle zwischen den kurzen geschrieben, ehe diese Form dauernd verlassen wird.

Die Beziehung zwischen diesen drei Wellen ist indessen eine noch engere. Die lange Welle stellt sich als eine Summe der beiden anderen dar, wie sich aus der Ausmessung der entsprechenden Längen ergiebt. Ihr Auftreten zwischen der runden und der kurzen Welle ist daher so zu verstehen, dass, wenn durch eine noch unbekannte Ursache das Stück die kurzen Wellen beginnen will, die Umstände, welche die runde Welle verursachen, noch nachwirken, und zwar in der Gestalt, dass die Bestandteile beider Wellenarten zum Aufbau der langen Welle verwendet werden. Die Art dieser Verbindung ist allerdings sehr merkwürdig, denn, damit man die lange Welle als die Summe der beiden anderen ansehen kann, muss man diese nicht, wie es sich unwillkürlich anbietet, an den niedrigen, sondern umgekehrt an den hohen Stellen teilen. Fig. 11 giebt durch die Teilstriche das hier Angedeutete so anschaulich wieder, dass ich mir die dazu gehörigen umständlichen Beschreibungen wohl sparen darf.

28. Die beschriebenen Mannigfaltigkeiten werden durch die Temperatur in solchem Sinne beeinflusst, dass bei Erhöhung derselben die runde Welle und mit ihr die lange zurücktritt. Bei 30° sind diese Formen vollständig verschwunden, und es bleibt nur die kurze Welle übrig, die gemäss dem allgemeinen Temperatureinfluss eine kleinere Periode und grössere Amplitude zeigt.

Schon bei 25° tritt die runde Welle nur ganz ausnahmsweise auf.

Nach niederen Temperaturen habe ich diese Verhältnisse noch nicht verfolgt, da ich mich zunächst der Verwertung dieser Beobachtung für die Gewinnung quantitativer Resultate zuwendete, für welche die einfache Form der kurzen Welle sich am geeignetsten zeigte.

29. Für die Untersuchung der Frage, mit welcher Genauigkeit sich die Wellenlängen unter gleichen Umständen wiederholen und daher messen lassen, habe ich zunächst die Arten des Metalls benutzt, welche ohne Dextrinzusatz regelmässige Schwingungen gaben. Wenn auch das oben mit Cr 13 bezeichnete Metall dadurch bestimmte Vorzüge hatte, dass die Wellen kurz und niedrig waren, so dass eine grössere Anzahl derselben in kurzer Zeit, und ohne dass viel Metall in Lösung gegangen war, beobachtet werden konnte, so habe ich wegen der grösseren Ein-

fachheit der Bedingungen jenes andere Metall vorgezogen. Um von der Erschwerung durch das Auftreten verschiedener Formen frei zu sein, und doch die bei höherer Temperatur sehr beschleunigte Auflösung nach Möglichkeit einzuschränken, habe ich vorwiegend die Temperatur von 25° gewählt, welche nach beiden Richtungen befriedigende Verhältnisse ergab.

Die Untersuchungen wurden mit einem Metall angestellt, welches als CrD bezeichnet werden soll. Es ist das S. 52 der ersten Abhandlung erwähnte, das aus der Zeit der Herstellung stammt, aber mir von Herrn Dr. Goldschmidt erst später mitgeteilt worden ist. Es hat den besonderen Vorzug, dass es bei der Auflösung so gut wie keinen Rückstand hinterlässt, so dass die Oberfläche des Metalles während des ganzen Vorganges in wesentlich demselben Zustande verbleibt.

Die Versuche wurden alle in den S. 222 erwähnten kleinen Henkelkrügen mit offenem Boden angestellt. Das benutzte Metall wurde in Stückchen von 0·2 bis 0·4 g Gewicht ohne vorgängige Präparation verwendet. Um ein schnelles Angehen aus dem passiven Zustande, den das Metall an der Luft freiwillig annimmt, zu erreichen, wurde jedes Stück, wenn es in Gebrauch genommen wurde, an einem Stück Kadmiummetall gerieben. Das rauhe und harte Chrom hobelte hierbei einige Spänchen Kadmium ab, die haften blieben und genügten, ein sofortiges Angehen beim Einsenken in die Säure zu bewirken.

Die unter solchen Umständen zu beobachtenden Wellenlängen sind bei verschiedenen Proben aus derselben Schmelze nicht unbeträchtlich verschieden und können etwa im Verhältnis 1 : 2 wechseln. Daraus folgt, dass der Stoff oder Zustand, durch welchen die Schwingungen hervorgebracht werden, in einem Regulus nicht gleichförmig verteilt ist. Man kann hieraus weiter den Schluss ziehen, dass auch im allgemeinen ein beliebig kleines Stück dieses Metalls aus Anteilen verschiedener Beschaffenheit und Schwingungsdauer bestehen wird, und dass daher die Wellenlänge nicht unverändert bleiben wird, wenn das Metall sich auflöst, und dabei diese verschiedenen Teile zur Wirkung kommen.

Sache des Versuches ist es, zu ermitteln, welche Beträge diese Unterschiede durchschnittlich annehmen, da hiervon die Genauigkeit abhängig ist, mit welcher derartige Versuche überhaupt angestellt werden können.

Die nachstehenden Zahlen geben die unter verschiedenen Bedingungen beobachteten Wellenlängen an, wobei zur Vermeidung beständig wiederkehrender Dezimalzeichen als Einheit der Länge das Zehntelmillimeter, die Grenze, bis zu der die Messungen ausgeführt worden

sind, benutzt ist. Da eine Minute gleich 2 mm ist, so bedeutet eine solche Einheit je drei Sekunden. Es soll hierbei erwähnt werden, dass die Ablesefehler höchstens zwei dieser Einheiten betragen.

30. Um ein Urteil über die quantitative Verwendbarkeit des Chroms CrD zunächst bei 20° zu gewinnen, liess ich zuerst ein Stück des Metalls in 100 ccm Säure sich vollständig auflösen, ohne an dem Versuche irgend etwas anderes vorzunehmen. Die gemessenen Wellenlängen sind:

280 268 272 268 264 267 266 277 276 278 282* 183 153 158 146 158 146 158 145 139 142 142 142 143 136 133 130 130 122 124 119 124 122 115 122 116 112 109 105 104 109 105 107 102 107 102.

Wie man sieht, werden zuerst lange Wellen geschrieben, die bei * sich in kurze verwandeln. Die erste Welle dieser neuen Form ist zu gross, von der zweiten ab tritt aber die Regelmässigkeit ein.

Fasst man je fünf Wellen zusammen, so ergeben sich die Mittelwerte (obere Reihe).

152·0	141·6	130·2	122·6	114·8	106·0
152·0	141·2	132·4	123·6	114·8	116·0

Die Zahlen nehmen stark und regelmässig ab; interpoliert man zwischen den Endwerten unter der Annahme gleicher Abstände, so erhält man die untere Reihe, deren mittlere Abweichung von der oberen weniger als ein Prozent beträgt.

Eine zweite Reihe ähnlicher Beobachtungen ergab wieder die beständige Abnahme der Wellenlänge, denn es wurde gemessen:

280 275 252 250 241 248 244 240 235 232 230 230 230 228 228 220 223 222 220 224.

Hier sind nur lange Wellen geschrieben worden. Die Mittelwerte der Fünfergruppen unter Auslassung der beiden ersten Wellen sind 257, 243, 226.

Eine dritte Reihe ergab eine ebenso regelmässige Zunahme der Wellenlängen, wie die erste eine Abnahme ergeben hatte, nämlich:

227 244* 159 143 146 145 145 148 148 146 148 153 151 148 153 160 156 151 154.

Die Mittelwerte von je fünf Wellen sind 145, 149, 153, deren Abstände ganz gleich sind.

31. Die weiteren Versuche, die Wellen zu vergleichen, die beim Übertragen des Metalls in frische Säureproben eintreten, werden bei 20° sehr durch das Auftreten der verschiedenen Formen erschwert. Die Entstehung derselben hängt augenscheinlich nicht von der inneren Beschaffenheit des Metalls ab, sondern von etwas, was sich bei jeder Anstellung eines neuen Versuches mit dem alten Metall erneuert. Es

kann möglicherweise der in der Säure aufgelöste Sauerstoff sein, welcher die Guirlanden auftreten lässt; das Verschwinden derselben während des Versuches würde dann durch das Verschwinden des freien Sauerstoffs aus der Lösung durch die Wirkung des Wasserstoffs, bezw. des entstehenden Chromchlorürs zu deuten sein. Indessen haben dahin gerichtete Versuche, bei denen der aufgelöste Sauerstoff mittels durchgeleiteten Wasserstoffs entfernt worden war, keine unzweideutigen Ergebnisse geliefert, und es können ganz andere Umstände, die sich nur in frischer Säure finden, z. B. die Abwesenheit von Chromsalzen, die Ursache sein.

Da es indessen einzelne Proben des Metalls giebt, die nur oder fast nur kurze Wellen schreiben, so konnte ich genügendes Material für die Beantwortung der Hauptfrage sammeln. Die nachstehenden Zahlen sind die Mittel aus je fünf Wellen, welche das Metall nach dem Übertragen in frische Säuren geschrieben hatte. Zugefügt sind die wahrscheinlichen Fehler, die sich ergeben, wenn man jedes dieser Fünfermittel als einen einzelnen Wert betrachtet und diese Zahlen mit dem Mittelwert der ganzen Versuchsreihe vergleicht. Und zwar ist nicht der wahrscheinliche Fehler des Gesamtmittels berechnet, sondern der der einzelnen Fünfergruppe. Man erhält dadurch einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, mit welcher man durch die Beobachtung einer solchen Fünfergruppe die Schwingungsdauer des Metalls unter den vorhandenen Umständen ermitteln kann. Es sei besonders betont, dass die sich ergebenden Fehler nur zum kleinsten Teile Beobachtungsfehler sind; sie müssen vielmehr als ein Mass für die Ungleichförmigkeit des Metalls aufgefasst werden, welche bei der allmählichen Auflösung zu Tage tritt. Die Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers geschieht nach der Formel $f = 0{\cdot}68\sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n-1}}$, wo Δ die Abweichung vom Mittel und n die Zahl der Einzelwerte ist.

Vier unabhängige Versuchsreihen ergaben:

109·6	106·8	103·2	110·4				Mittel $107{\cdot}5 \pm 2{\cdot}2$
98·0	102·8	97·4	92·8	93·2	93·4	93·7	„ $95{\cdot}9 \pm 2{\cdot}3$
109·6	114·0	117·2	113·4				„ $113{\cdot}5 \pm 2{\cdot}1$
100·6	99·8	100·0	107·4				„ $102{\cdot}0 \pm 2{\cdot}5$

Die wahrscheinlichen Fehler betragen durchschnittlich $\pm 2{\cdot}3$, also rund 2·1 % des Wertes.

32. Da die vorläufigen Versuche über den Einfluss der Temperatur gezeigt hatten, dass die Verschiedenheiten der Formen durch eine geringe Erhöhung derselben verschwanden, so habe ich zunächst bei 30° ähnliche Versuche, wie die eben beschriebenen wiederholt.

Es ergab sich alsbald, dass beim Anfange des Versuches die Wellen mit erfreulicher Bestimmtheit und Schnelligkeit einsetzten. Die meist eine halbe bis zu einer ganzen Stunde dauernden Präliminarien, die bei 20° den regelmässigen Wellen voraufgehen, waren hier ganz verschwunden, und in einer Zeit, die wenig länger war, als die einer Schwingung, hatte sich das erste Wellenthal gebildet, worauf die folgenden Wellen bereits in vollkommener Ausbildung abliefen. Ferner traten ausschliesslich Wellen einer Form auf, die der kurzen Welle (S. 237) entsprach, deren Dauer etwa die Hälfte der bei 20° betrug. Alles dies lässt die Messungen unter diesen Verhältnissen als weit bequemer und förderlicher erscheinen. Ein einziger Nachteil liegt in der ziemlich schnellen Gesamtreaktion, wodurch das Metall reichlich gelöst und die Säure bald stark chromhaltig wird.

Es wurden vier Versuchsreihen angestellt. Bei zweien, den Versuchen I und II, wurde das Metall einfach in seinem Henkelkruge in die neue Säure übertragen, ohne irgend einer Zwischenhandlung unterworfen zu werden. Bei den Versuchen III und IV wurde dagegen das Metall jedesmal abgespült und mit einem Pinsel abgewaschen. Ein Einfluss dieser verschiedenen Behandlung auf die Regelmässigkeit der Perioden konnte indessen nicht bemerkt werden. Es sind hier der Anschauung wegen alle gemessenen Wellenlängen (in 0·1 mm) verzeichnet.

Versuch I bei 30°.

						Mittel
61	57	62	61	65	68	62·3
70	60	66	68	64	65	65·5
57	62	70	72	69	69	66·5
66	64	65	63	65	66	64·8
66	67	64	63	62	62	64·0
70	70	68	71	71	68	69·7
66	68	69	70	69	68	68·3
						66·5 ± 2·1.

Lässt man die erste Reihe fort, die wie immer grosse Unregelmässigkeiten zeigt, so ist noch ein mittlerer Fehler von ± 3 % vorhanden.

Versuch II bei 30 %.

					Mittel
61	57	62	61	65	61·2
60	66	66	68	64	64·8
57	62	70	72	69	66·0
66	64	65	63	65	64·6
66	67	64	63	62	64·4
70	70	68	71	71	70·0
66	68	69	70	69	68·8
					65·7 ± 1·9.

Versuch III.

										Mittel
58	53	55	54	58	56	55	58			55·1
58	58	56	59	58	62	58				58·4
62	64	64	62	59	59	62				61·7
61	59	60	59	57	56	58	62			59·0
56	51	54	56	54	54	56	55	58	57	55·1
56	56	57	57	56	60	52	58	54	58	57·8
60	65	64	60	62	62	65	60	62	64	62·4
										58·5 ± 2·9.

Versuch IV.

										Mittel
51	50	58	53	52	57	50				53·0
55	53	53	56	51	50	51				52·6
54	53	54	59	53	54	57				54·9
54	57	56	54	53	54	52	57			54·6
54	57	60	57	55	58	59	58			57·2
59	58	59	58	55	55	57	53	55	56	56·6
53	52	52	52	51	50	55	51	53	51	51·7
										54·8 ± 2·1.

Man findet bei allen Versuchen die gleichen Schwankungen wieder, und ich habe kein Mittel gefunden, sie zu verkleinern. So gross sind also wahrscheinlich die Verschiedenheiten in der Beschaffenheit des Metalls, welche bei der allmählichen Auflösung nach einander zur Geltung kommen. Die Mittelwerte verschiedener Proben des Metalls, die aus einer Schmelze, aber aus verschiedenen Stellen des Regulus stammen, zeigen sich noch weiter voneinander verschieden, und man darf nicht erwarten, dass die endlichen Mengen Metall, die man zu jedem Versuche verwendet, in sich gerade ganz gleichförmig sein werden.

33. Um eine genauere Anschauung darüber zu gewinnen, welcher Teil dieser Veränderlichkeit im Metall selbst liegt, und welcher etwa dadurch hervorgebracht wird, dass die Säure erneuert und das Metall gehandhabt (nur übertragen oder auch mechanisch gereinigt) wird, habe ich je zwei Stücke in einer etwas grösseren Menge, 100 ccm Säure, bei 30° angesetzt. Jedes Stück wog etwa 0·2 g, war also fähig, rund 5 ccm dieser Säure zu sättigen. Dieser an sich geringe Einfluss machte sich ausserdem ganz stetig geltend, so dass etwaige Schwankungen in der Beschaffenheit des Metalls jedenfalls sichtbar werden mussten.

Um das Ergebnis dieser Versuche anschaulich darzustellen, sind beistehend in Fig. 12 die beobachteten Wellenlängen nebeneinander als Ordinaten in gleichen, kleinen Abständen eingetragen. Wäre die Wellenlänge ganz konstant, so müssten die Punkte eine horizontale Gerade bilden. Die langsame Absättigung der Säure sollte die Linie ein wenig

ansteigen lassen, und zwar, da die Lösung anfangs schneller erfolgt, als später, in einer gegen die Abscissenaxe konkaven Linie. Doch ist, wie sich aus den Linien alsbald ergiebt, dieser Einfluss sehr gering, denn er wird durch die Vermehrung der Chromsalzmenge, die ein wenig beschleunigend wirkt, nahezu kompensiert.

In Fig. 12 ist ein Versuch dargestellt, der mit CrD bei 30° ausgeführt worden ist. Die Wellenlänge betrug annähernd 5 mm; in der Zeichnung ist sie etwa um das Fünffache vergrössert, so dass jedes Millimeter Verschiedenheit in den Ordinaten einen wirklichen Unterschied von 0·2 mm in der Wellenlänge bedeutet.

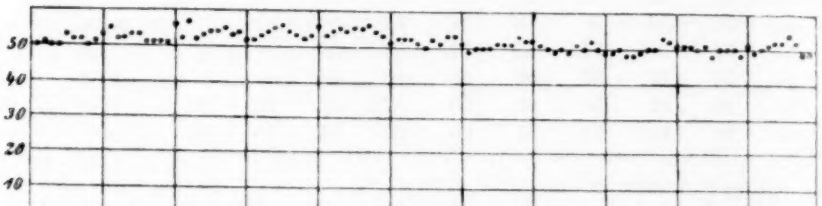


Fig. 12.

Man erkennt unzweifelhaft eine langsame Änderung der mittleren Welle, die zuerst zunimmt, um einen bei etwa 5·3 oder 5·4 belegenen Mittelwert schwankt und dann wieder auf 5·0 sinkt. Auch die kleinen Wellen, welche sich über diese grosse Bewegung lagern, möchte ich als reelle Änderungen der Wellenlänge ansehen; hierfür spricht die regelmässige Anordnung der Punkte, welche nicht vorhanden sein könnte, wenn diese Verschiedenheiten nur von Ablese- oder sonstigen Versuchsfehlern herrührten.

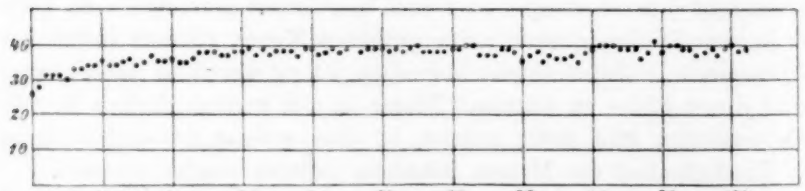


Fig. 13.

Gleiches geht aus Fig. 13 hervor, welche einen ähnlichen Versuch bei 30° darstellt, bei dem das Metall eine bedeutend kleinere Wellenlänge ergab. Man erkennt zunächst ein langsames Ansteigen der Wellen-

länge, die bis fast 40 geht; darauf folgt ein Absinken auf rund 35, schliesslich wieder eine Erhebung auf den ursprünglichen Wert.

Die Gesamtheit dieser Beobachtungen zeigt sicher, dass keine Aussicht besteht, mit dem vorhandenen Metall eine grössere Genauigkeit in der Definition der Erscheinung zu erreichen, als sie sich aus den mitgeteilten Tabellen ergeben hat. Darnach können die Mittelwerte aus einer so grossen Anzahl Wellen, dass die Ablesefehler unter 1% sinken, an demselben Stück Metall Unterschiede bis zu 10% aufweisen, wenn man Bestimmungen aus dem ganzen Verlaufe der Auflösung verwendet.

Die Genauigkeit lässt sich indessen steigern, wenn man die zu vergleichenden Lösungen mit demselben Stücke Metall mehrfach abwechselnd untersucht. Denn da die grossen Änderungen in der Wellenlänge einigermassen langsam und stetig erfolgen, so wird durch solche abwechselnde Bestimmungen ein erheblicher Teil des genannten Fehlers beseitigt. An dem Zahlenmaterial der späteren Messungen wird sich die erreichte Genauigkeit ergeben.

34. Um den S. 243 erwähnten Nachteil einer zu schnellen Auflösung zu vermeiden, ohne die Vorteile einzubüssen, die mit der Anwendung der höheren Temperatur verbunden sind, habe ich schliesslich 25° als Arbeitstemperatur gewählt und hier neue Versuche der beschriebenen Art nur in noch grösserem Umfange ausgeführt, um mich allgemein über alle Einzelheiten der obwaltenden Verhältnisse zu belehren. Es hat sich, wie hier schon vorausgenommen sei, wesentlich dasselbe Verhalten des Chroms herausgestellt, wie es bei 30° beobachtet worden war, nur dass die Wellenlänge entsprechend der niedrigeren Temperatur grösser war. Die Bestimmtheit der Reaktion liess auch bei dieser Temperatur nichts zu wünschen übrig.

Um über den Einfluss der verschiedenen Faktoren zunächst ein Bild zu gewinnen, wurde ein Stück Chrom D von 0·15 g Gewicht in 10 ccm doppelt normaler Säure bei 25° aufgelöst, ohne dass irgend etwas daran geschah. Es wurden folgende Wellenlängen gemessen.

Tabelle 1. Cr D in 10 ccm Säure.

71 70 71 72 73 | 74 65 69 73 73 | 74 74 75 76 73 | 75 78 79 75 77 | 76 77 77 85 74 | 77 80 81 79 74 | 79 84 75 78 73 | 71 82 87 87 84 | 84 79 82 84 85 | 82 81 88 86 85 | 90 85 90 95 89 | 84 85 96 86 88 | 97 84 92 95 93 | 100 83 99 93 95 | 100 99 89 94 86 | 85 100 90 104 93.

Um das erhaltene Ergebnis anschaulicher zu machen, habe ich in Fig. 14 die Wellenlängen wieder nebeneinander als Ordinaten gegen die Nummer der Welle als Abscisse eingetragen. Der Raumersparnis

wegen ist die Ordinate 80 als Nulllinie genommen, da kleinere Wellen nicht vorkamen.

Die Verbindungslinie zeigt zunächst im allgemeinen einen ansteigenden Gang. Derselbe rührt von der langsamen Sättigung der Säure her, welche sich unter der Voraussetzung, dass (primär oder sekundär) Chromchlorid entsteht, auf rund 40 % der vorhandenen Menge berechnet.

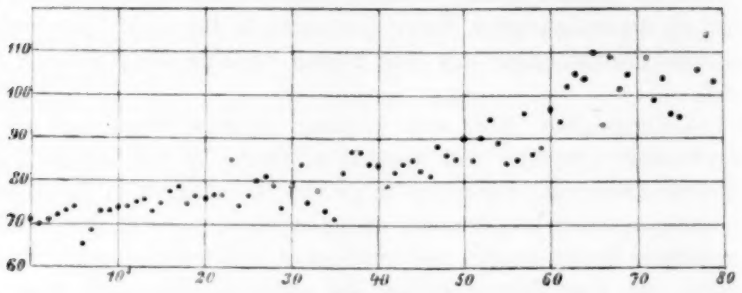


Fig. 14.

Dass die Wellenlänge hierbei von 70 bis 100 gestiegen ist, bedeutet, dass die Wellenlänge etwas weniger zunimmt, als der Säuretiter abnimmt.

Ferner aber lässt sich der Einfluss der langsamen Änderung der Beschaffenheit während der Auflösung des Metalls und die Bethätigung verschiedener Schichten desselben deutlich erkennen. So wird die plötzliche Verkürzung zwischen der 5. und 8. Welle auf das Zutagetreten einer schneller schwingenden Stelle, die nur klein gewesen ist, zurückzuführen sein. Ebenso sieht man, dass zwischen der 30. und 40. Welle Stellen verschiedener Beschaffenheit um die Beherrschung der Periode kämpfen.

Gegen Ende des Versuches, etwa von der 50. Welle ab, werden die Schwingungen viel unregelmässiger, als vorher. Es kann dies daher rühren, dass der zwar nicht sehr bedeutende, aber doch merkliche Rückstand, den das Metall bei der Auflösung hinterlässt, ein Hindernis für die freie Einwirkung der Säure gebildet hat. Durch die Wasserstoffentwickelung würde dieser Absatz gelegentlich an einzelnen Stellen beseitigt und die Reaktion von neuem belebt werden.

Dass ein fremder Überzug einen Einfluss auf die Periode hat, ergiebt sich, wenn man ihn absichtlich dadurch hervorbringt, dass man das Metall in eine Hülle thut, welche den Verkehr mit der umgebenden Säure zwar nicht aufhebt, aber doch hemmt. Dies geschieht, wenn man es in ein dünnes Gewebe einschliesst. Ein dickes hebt die Schwingungen meist völlig auf; ein sehr dünner Seidenstoff (Chiffon genannt), den ich

in einfacher Schicht dicht um ein Stück des Metalls gebunden hatte, bewirkte rund dreimal längere Wellen, die so unregelmässig waren, dass von einer Ausmessung nicht wohl die Rede sein konnte.

Nimmt man ohne Rücksicht auf den langsamen Anstieg und auf den Wechsel in der Oberfläche des Metalls, auf je zehn aufeinanderfolgenden Wellen das Mittel und berechnet wieder den wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Welle nach der Formel S. 241, so ergeben sich folgende Werte:

$71 \pm 1{\cdot}7$
$76 \pm 1{\cdot}4$
$78 \pm 2{\cdot}2$
$80 \pm 3{\cdot}9$
$84 \pm 1{\cdot}8$
$89 \pm 3{\cdot}0$
$93 \pm 3{\cdot}9$
$94 \pm 4{\cdot}5$

An diesen Mittelwerten, die nahezu linear zunehmen, lässt sich die Verzögerung durch die Sättigung der Säure gut übersehen. Ebenso ist an den gegen Ende stark zunehmenden wahrscheinlichen Fehlern der Einzelwelle der Einfluss der oben erwähnten schwankenden Verhältnisse deutlich zu erkennen.

35. Um nun zunächst Veränderlichkeit im Gehalte der Säure unschädlich zu machen, wurde der beschriebene Versuch mit 100 ccm Säure wiederholt.

Cr D in 100 ccm Säure bei 25°.

110	107	110	115	117	120	104	118	118	113	118	121	124	120
118	124	115	116	115	116	112	121	118	114	114	117	110	110
116	119	115	112	120	110	109	110	111	108	101	101	104	102

Wie man sieht, lässt sich hier von einer stetigen Zunahme der Periode nichts mehr bemerken, so dass der angestrebte Zweck erreicht war.

Die Mittelwerte von je 10 Wellen und die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Welle betragen:

113 ± 3
119 ± 3
116 ± 3
110 ± 4

Man kann dasselbe Material gleichzeitig benutzen, um zu ermitteln, mit welcher Genauigkeit sich eine Schwingungsdauer überhaupt als Mittelwert bestimmen lässt. Dieser Mittelwert wird bekanntlich um so genauer, je grösser die Zahl der verwendeten Einzelmessungen ist. Doch ist hier aus praktischen Gründen eine ziemlich enge Grenze zu ziehen.

Die Messungen müssen vergleichend angestellt werden, indem auf eine Bestimmung in reiner Säure eine andere unter den zu untersuchenden veränderten Umständen erfolgt; für solche Messungen ist es aber besser, die Reaktion nicht zu lange dauern zu lassen, um einer möglichen chemischen Veränderung des Zusatzes aus dem Wege zu gehen. Es hat sich am angemessensten erwiesen (s. w. u.), die Zahl von je fünf Wellen zu beobachten, und es soll daher der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes aus je fünf aufeinanderfolgenden Wellen berechnet werden. Die Zahlen sind:

$$\begin{array}{l} 111 \pm 1{\cdot}3 \\ 115 \pm 2{\cdot}9 \\ 120 \pm 0{\cdot}7 \\ 113 \pm 1{\cdot}8 \\ 116 \pm 1{\cdot}1 \\ 114 \pm 1{\cdot}3 \\ 113 \pm 1{\cdot}3 \\ 108 \pm 1{\cdot}7 \end{array}$$

Die hier ermittelten wahrscheinlichen Fehler, deren arithmetisches Mittel 1·5 beträgt, geben an, mit welcher Sicherheit die Wellenlänge aus fünf angrenzenden Wellen berechnet werden kann. Die Zahlen enthalten also nicht die Einflüsse, welche von der langsamen Änderung in der Beschaffenheit des Metalls herrühren. Um für diese einen Ausdruck zu gewinnen, betrachten wir wie früher die errechneten Mittelwerte als Bestimmungen derselben Grösse und vereinigen sie zu einem Hauptmittel. Dies beträgt 114, und der wahrscheinliche Fehler eines einzelnen dieser Werte ist $\pm 2{\cdot}4\,\%$.

Wenn man also Versuche mit demselben Stück Metall anstellt, so kann man auf keine grössere Genauigkeit rechnen, als sie durch den wahrscheinlichen Fehler von $\pm 2{\cdot}4$ auf 114, also $\pm 2{\cdot}1\,\%$ angegeben wird.

Zu ähnlichen Ergebnissen führen Beobachtungsreihen, welche bestimmt waren, den Einfluss der Handhabung der Metalle bei seiner Übertragung aus einem Versuch in den anderen kennen zu lernen. Sie wurden angestellt, indem nach je fünf Wellen das Metall in frische Säure gebracht wurde. Und zwar geschah die Übertragung zunächst, ohne dass das Metall irgendwie sonst berührt oder gespült worden wäre. Es sind nur die Mittelwerte von je fünf Wellen und das Gesamtmittel mit seinem wahrscheinlichen Fehler angegeben.

Die erste, längste Reihe hat auch den grössten wahrscheinlichen Fehler, weil die Verschiedenheit der einzelnen Schichten des Materials sich natürlich am grössten Stück am meisten geltend macht.

Chrom D bei 25°, jedesmal in frische Säure übertragen.

84	89·2	64·3
87	91·8	64·4
93	93·5	65·6
90	95·6	63·6
86	95·8	62·2
78	93·2 ± 2·1	61·8
78		60·0
73		63·1 ± 1·5
84		
84		
84 ± 4·0		

Um nun zu sehen, ob sich eine grössere Gleichförmigkeit dadurch erreichen liess, dass die Rückstände bei der Auflösung vor jedem neuen Versuche beseitigt werden, habe ich drei weitere Reihen so ausgeführt, dass ich jedesmal das Metall mit Hilfe eines Pinsels abgerieben und von mechanisch anhaftenden Stoffen befreit habe. Die entsprechenden Mittelwerte sind:

Chrom D bei 25°; unter Abwaschen in frische Säure übertragen.

92·0	96·0	84·4
89·6	98·8	95·2
89·6	95·2	95·0
100·4	97·4	95·0
100·4	97·8	83·4
97·6	98·8	75·2
98·0	103·0	71·2
96·5	99·6	63·0
100·6	98·0 ± 2·0	60·6
96·1 ± 2·7		

Ein erheblicher Vorteil lässt sich aus dem Verfahren nicht absehen, denn die wahrscheinlichen Fehler liegen zwischen den Grenzen derer, die ohne Abwaschen gewonnen worden sind.

Die dritte Reihe ist nicht berechnet worden, da die Änderung der Wellenlänge während der Auflösung zu gross war, als dass ein Mittelwert einen Sinn besessen hätte. Sie ist als ein Beispiel dafür mitgeteilt worden, wie weit zuweilen die Verschiedenheit des Materials an demselben kleinen Stück gehen kann. Allerdings sind derartige bedeutende Änderungen sehr selten, und der vorliegende Fall ist in dieser Beziehung der auffallendste, den ich beobachtet habe.

36. Gaben die vorstehenden Messungen und Rechnungen Auskunft darüber, in welchem Masse man während der Auflösung des ganzen Stückes auf die Konstanz der Periode rechnen darf, so wird es doch

im Hinblick auf die Art der Anwendung für vergleichende Bestimmungen zweckmässig sein, das mitgeteilte Material noch in anderer Weise zu berechnen. Bei der Ausführung vergleichender Versuche wird man kaum anders verfahren können, als dass man zwei Versuche mit demselben Stücke anstellt, bei denen alles bis auf den zu untersuchenden Umstand gleich gehalten wird. Man wird also fragen: wie weit kann man von der beobachteten Periode oder Gruppe von Perioden auf die nächste schliessen?

Um hierauf eine Antwort zu gewinnen, habe ich die Unterschiede je zweier aufeinander folgender Mittelwerte gebildet und aus diesen das Mittel genommen.

Die ununterbrochene Reihe der Tabelle S 245 ergab, in Fünfergruppen zusammengefasst, die mittlere Abweichung 1·7, die der Tabelle S. 247 dagegen 3·9. Die Übertragungsbeobachtungen der Tabelle S. 249 ergaben 4·4, 1·8, 1·0, die Übertragungen unter Abwaschen der zweiten Tabelle S. 249 ergaben 3·0, 2·4, 5·9.

Hiernach zu urteilen, ist es zweckmässiger, zwischen den einzelnen Versuchen das Metall nicht zu reinigen, sondern es möglichst unberührt in den neuen Versuch zu übertragen. Da die Reinigung für die allgemeinen Mittelwerte auch keinen Vorteil ergeben hatte, so wurde in der Folge jeder derartige Eingriff vermieden und nur durch Bewegung des Glasbechers, in dem sich das Metall befand, für die gleichförmige Berührung des letzteren mit der neuen Lösung Sorge getragen.

Es kann noch die Frage aufgeworfen werden, ob es wegen der Veränderungen des Metalls nicht zweckmässiger ist, noch kürzere Beobachtungsgruppen zu machen. Dadurch wird die Vergleichbarkeit der aufeinanderfolgenden Versuche besser, die Genauigkeit des Mittelwertes leidet aber gleichzeitig durch die Verminderung der Anzahl der Beobachtungen. Ich habe deshalb die längste Reihe, die der Tabelle S. 247 in Vierer- und Dreiergruppen geteilt und an deren Mittelwerten in gleicher Weise die mittlere Abweichung berechnet. Sie ergab sich für die Vierergruppen zu 3·6, für die Dreiergruppe zu 3·4, also bedeutend grösser als bei den Fünfergruppen. Hier überwiegt also die Verschlechterung der Mittelwerte durch die zu kleine Zahl der zusammengefassten Einzelmessungen. Andererseits ergiebt die Berechnung der Zehnergruppen von S. 245 die mittlere Abweichung 3·3; hier hat sich also der Schluss von der früheren Messung auf die spätere durch Zusammenfassung zu grosser Gruppen verschlechtert, da die Zahlen einen „Gang“ haben. Da in fast allen Fällen ein Gang wegen der langsamen Änderung der Oberfläche des Metalls vorhanden ist, wenn

er auch meist kleiner ausfällt, so ergiebt sich, dass eine in der Nähe von fünf liegende Zahl von Wellen in der That für die Messungen am geeignetsten ist.

37. Von dem Chrom D, mit welchem die vorbeschriebenen Versuche aufgeführt worden sind, unterscheidet sich das S. 218 erwähnte, durch Schmelzen unter Gipszusatz erhaltene Metall Cr 13, abgesehen von der Notwendigkeit der Anwesenheit von Dextrin oder ähnlichen Stoffen für das Schwingen noch dadurch, dass es bei der Auflösung einen viel beträchtlicheren Rückstand hinterlässt. Dieser beeinflusst durch die Bekleidung des Metalls in der S. 246 geschilderten Weise die Periode, und es entsteht zunächst die Frage, ob die daher rührende Änderung regelmässig genug ist, um messende Versuche zu ermöglichen.

Um dies zu entscheiden, wurde das Metall in der gewöhnlichen Säure aufgelöst, ohne dass irgend eine Änderung damit vorgenommen wurde. Die Menge der Säure war so gross, dass ihre Absättigung nicht über 2% am Schlusse des Versuches betrug. Der Säure war 0·01% Dextrin zugesetzt worden; die Temperatur war 20°.

Cr 13 bei 20°.

33 29 37 40 38 45 42 41 40 43 37 40 43 40 39 41 44 41 43 42 43 41 41 39
40 41 40 40 40 41 41 41 42 43 43 42 43 43 43 41 43 44 44 44 44 45 45 44
45 44 46 44 46 46 45 46 45 44 46 48 46 46 47 48 49 48 48 49 47 44 47 46
46 49 48 49 48 49 49 49 50 51 52 51 50 50 49 49 48 49 50 51 52 53 53 51
51 52 50 51 52 52 52 52 51 51 54 53 55 56 53 55 53 54 56 55 55 58 57 60
58 58 59 59 61 63 64 69 63 66 66 69 70 68 65 68 70 70 71 68

Eine Übersicht der Ergebnisse dieses etwa 7 Stunden langen Versuches findet sich in der mehrfach benutzten Darstellung in Fig. 15.

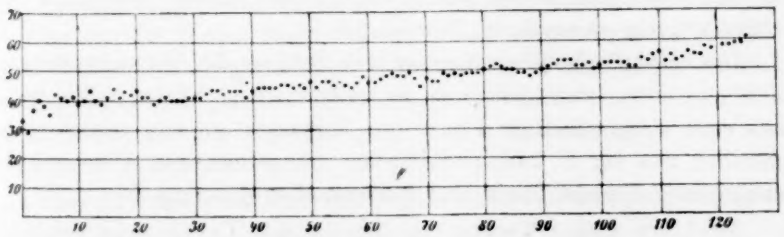


Fig. 15.

Man sieht, dass die Wellenlänge ziemlich regelmässig im Laufe des Versuches zunimmt.

Um zu einem zahlenmässigen Urteil zu gelangen, habe ich je fünf Wellen zu einer Gruppe zusammengefasst, aus ihnen das Mittel genommen und mit diesen Mittelwerten die Zahlen verglichen, die unter

der Annahme einer der Wellenzahl proportionalen Zunahme der Periode sich berechnen lassen. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Rechnung angegeben.

Nimmt man wieder das Mittel aus je fünf Wellen und setzt die Zunahme linear an, so erhält man folgende Vergleichstabelle:

		Δ
39·2	39·3	+ 0·1
40·6	40·0	— 0·6
41·6	40·7	— 0·9
41·2	41·3	+ 0·1
40·2	42·0	— 1·8
41·6	42·7	+ 1·1
42·8	43·3	+ 0·5
43·2	44·0	+ 0·7
44·6	44·7	+ 0·1
45·2	45·3	+ 0·1
45·2	46·0	+ 0·8
47·0	46·7	— 0·3
48·2	47·3	— 0·9
46·4	48·0	+ 1·6
48·6	48·7	+ 0·1
50·8	49·3	— 1·5
49·2	50·0	+ 0·8
51·0	50·7	— 0·3
50·2	51·3	+ 1·1
50·2	52·0	+ 1·8
51·8	52·7	+ 0·9
52·8	53·3	+ 0·5

der wahrscheinliche Fehler jeder Fünfergruppe beträgt $\pm$ 0·5, d. h. ungefähr 1 % des gemessenen Wertes.

Die Unregelmässigkeiten gegen den Schluss des Versuches ergeben allerdings einen weit grösseren wahrscheinlichen Fehler. Sie treten nach etwa siebenstündiger Dauer des Versuches ein und rühren wahrscheinlich von der S. 246 geschilderten unregelmässigen Abhebung der entstandenen Schicht durch die Wasserstoffentwickelung her.

38. Lässt dieser Versuch an dem Metall Cr 13 eine erheblich grössere Genauigkeit erhoffen, als sie das Metall D erreichen liess, so haben mich fortgesetzte Versuche belehrt, dass das günstige Ergebnis nur die Folge der Benutzung eines besonders gleichförmigen Stückes war, wie dies ja schon im glatten Verlauf der Linie in Fig. 15 zur Anschauung kommt. Ein zweiter, unter gleichen Umständen ausgeführter Versuch ergab die folgenden Wellenlängen:

Cr 13 bei 20°, $HCl = {}^1/_2$ Liter mit 0·01 % Dextrin.

30 31 33 33 32 36 35 36 36 35 38 383 36 38 40 40 40 39 404 41 39 40 41
404 41 42 42 43 42 42 42 414 45 47 44 42 43 44 42 46 44 45 45 46 47 46 47
494 49 49 50 49 51 50 51 52 52 53 53 54 55 56 59 59 59 62 61 61 63 64 65 63
63 62 63 68 65 72 73 72 72 64 72 71 70 69 76 71 72 61 69 68 60 54 54 54 53
51 55 55 58 59 61 60 65 71 72 60 65 60 59 59 63 64 60 63 65 63 62 63 67 67
70 70 70 68 68 67 68 68 67 67 66 64 72 63 63 73 70 71 66 88 69 73 7 66 75
67 76 74 76 74 78 68 76 78 78 74 91 84 94 89 98 96.

Wie aus der Darstellung in Fig. 16 ersichtlich ist, findet eine einigermassen lineare Zunahme der Wellenlänge etwa bis zur 80. Welle statt; dann treten kleinere Gruppen naheliegender Werte zwischen kurzen Perioden grosser Unregelmässigkeit ein, die offenbar von der Bethätigung anderer Schichten herrühren, welche während der Auf-

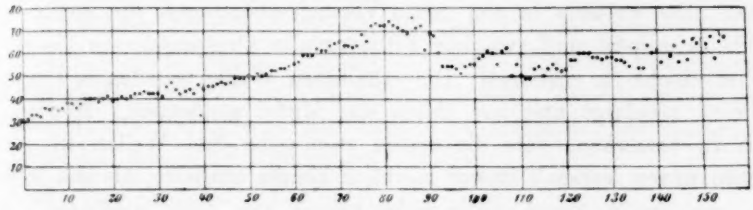


Fig. 16.

lösung zu Tage getreten sind. Von der 135. Welle ab aber werden die Zahlen ganz unregelmässig; dies ist wohl unzweifelhaft auf den Einfluss des nach sechsstündiger Reaktion ziemlich stark gewordenen Überzuges zurückzuführen.

Vereinigt man wieder je fünf Wellen der ersten, regelmässigeren Periode von 80 Wellen zu Mittelwerten und vergleicht diese mit einer unter der Annahme geradliniger Veränderung interpolierten Reihe, so ergeben sich weit grössere Abweichungen, welche mindestens 3 % im Mittel betragen. Der Kürze wegen ist das Zahlenmaterial hier nicht ausführlich angegeben.

Hieraus folgt, dass auch das Metall Cr 13 auf dem eingeschlagenen Wege keine grössere Genauigkeit der Messung in Aussicht stellt. Da aber der Überzug durch den entstehenden Rückstand die Periode erheblich beeinflusst, so kann vermutet werden, dass bei regelmässiger Beseitigung desselben bessere Zahlen sich werden erzielen lassen.

39. Nach dieser Richtung habe ich eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, die indessen das allgemeine Resultat geliefert haben, dass die in der Verschiedenartigkeit des Metalls liegenden Fehlerquellen

die anderen so weit überwiegen, dass die Genauigkeitsgrenze durch Abänderungen in der Behandlung des Metalls nur wenig beeinflusst wird. Die wichtigsten dieser Versuche sollen kurz beschrieben werden.

Die ersten Messungen habe ich angestellt, bevor die S. 223 geschilderte Dextrinwirkung erkannt worden war. Dadurch, dass ich für die aufeinanderfolgenden Einzelmessungen Anteile der Säure verwendete, in welcher das Stück „angegangen" war, d. h. welche die im Tüllsäckchen enthaltene Dextrinmenge aufgelöst hatte, waren die Messungen untereinander vergleichbar.

Zuerst wurde das Metall Cr 13 in 100 ccm der Säure gebracht, bis sich regelmässige Schwingungen ausgebildet hatten, dann wurden je 10 ccm dieser Säure in kleinere Gläser verteilt und das Metall in diesen weiter beobachtet. Und zwar wurde abwechselnd einmal das Metall ohne weiteres in den neuen Versuch übertragen, das andere Mal wurde es gespült und zwischen Filtrierpapier abgepresst, um die Oberflächenschicht zu entfernen. Die erhaltenen Wellen wurden in Gruppen zu zehn vereinigt und aus ihnen das Mittel genommen. Hierbei ist noch zu bemerken, dass die ersten zwei oder drei Wellen in einem solchen neuen Versuch immer merklich kleiner ausfielen, als die folgenden, und zwar waren sie sowohl kürzer wie auch niedriger. Zur Ziehung des Mittelwertes wurden sie nicht benutzt, sondern es dienten dazu die Wellen, die ihre volle Höhe erhalten hatten.

Die Mittelwerte sind:

Ohne Reinigung	Mit Reinigung
30·4	
31·8	31·1
32·8	29·8
30·3	29·1
29·4	28·8
28·7	

Wie man sieht, sind die mit Reinigung erhaltenen Werte immer etwas kleiner, als die ohne Reinigung. Die Ausbildung des Überzuges findet also schon bei der verhältnismässig kurzen Versuchsdauer jeder einzelnen Gruppe erheblich genug statt, um einen Einfluss auf den nächsten Versuch auszuüben.

Gleichzeitig ergiebt sich, dass die Abweichungen vom Mittelwert in der ersten Reihe viel bedeutender sind, als in der zweiten; der wahrscheinliche Fehler beträgt dort $\pm$ 1·2, hier $\pm$ 0·8. Wenn auch bei der kleinen Zahl der Einzelwerte kein besonderes Gewicht auf den absoluten Wert dieser wahrscheinlichen Fehler zu legen ist, so weisen

sie doch hinreichend deutlich darauf, dass hier die Reinigung des Metalls zwischen den einzelnen Versuchen vorzuziehen ist.

Eine zweite Versuchsreihe, die unter denselben Bedingungen wie die vorige ausgeführt wurde, nur dass die Reinigung vor jedem neuen Versuch erfolgte, ist in ihren Mittelwerten nachstehend wiedergegeben.

Cr 13 bei 20°.

29·2 29·6 30·0 29·2 29·8 29·6 30·2 28·8 27·6 26·6

Bildet man die Unterschiede je zweier aufeinander folgender Versuche, um einen Aufschluss über die Genauigkeit anzustellender Vergleichsversuche zu erlangen, so ergiebt sich der Mittelwert der Abweichungen zu $\pm 0{\cdot}7$. Die Benutzung einer gemessenen Wellenlänge für den Vergleich mit dem nächsten Versuch bringt also einen wahrscheinlichen Fehler von 2·3 % mit sich.

Zahlreiche ähnliche Versuche, die zum Teil zu anderen Zwecken angestellt worden waren, ergaben ungefähr dieselben Fehlergrenzen. Ich habe das entsprechende Material vereinigt, um zu einem guten Mittelwert des wahrscheinlichen Fehlers zu gelangen. Die Zahlen sind meist Mittel aus je fünf gemessenen Wellen.

31·4 30·2 29·9 29·2 29·4 29·0 29·6 $\pm 0{\cdot}6$
28·0 27·5 27·5 27·5 27·0 26·2 27·8 $\pm 0{\cdot}5$
29·8 30·2 30·0 31·8 30·6 30·2 29·7 30·1 29·0 27·7 26·9 $\pm 0{\cdot}8$

Während diese Versuche vor Kenntnis der Dextrinwirkung ausgeführt worden waren, sind die nachstehenden in Glasbechern und mit einer Säure ausgeführt, welche 0·01 % Dextrin enthielt.

30·0 30·4 31·4 31·6 32·6 34·0 34·8 33·2 32·0 32·6 $\pm 0{\cdot}9$
36·8 37·6 39·6 39·6 41·2 44·4 41·8 42·8 43·0 41·6 42·2 $\pm 1{\cdot}3$
34·0 33·6 35·2 35·4 36·0 37·4 35·2 36·6 34·4 37·0 $\pm 1{\cdot}4$

Der Mittelwert aller dieser Abweichungen beträgt $\pm 0{\cdot}9$, also bei der durchschnittlichen Wellenlänge von 30 gerade 3 %. Der Fehler ist eher etwas grösser, als der beim Metall Cr D gefundene, doch sind beide nicht sehr verschieden.

Aus dem nicht geringen Betrage des wahrscheinlichen Fehlers ergiebt sich als Regel für die Messung der Einflüsse, welche unter verschiedenen Verhältnissen in Bezug auf die Periode eintreten, dass man nicht zu kleine Beträge derselben beobachten soll. Im allgemeinen wird es am vorteilhaftesten sein, sich so einzurichten, dass die Periode im Verhältnis 1 : 2 vergrössert oder verkleinert wird.

40. Die vorstehend mitgeteilten Versuche sind ersichtlicherweise nur Vorbereitungen auf weitere Studien, die zur Aufklärung der Chrom-

wellen unternommen werden müssen. Ich habe sie zusammengefasst und mitgeteilt, weil sie erledigt sein mussten, bevor ein weiteres Fortschreiten möglich war. Die Anzahl der angestellten Versuche zur Aufklärung der allgemeinen Verhältnisse ist sehr viel grösser gewesen, als sich aus der zusammenfassenden Darstellung entnehmen lässt; da infolge der unbekannten Beschaffenheit des Forschungsgebietes eine grosse Zahl blosser Thatversuche angestellt werden musste, bevor ein Einblick in die vorhandene Regelmässigkeit gewonnen war. Wenn manche wichtige Frage hierbei noch nicht berührt worden ist, so möge man dies mit dem Missverhältnisse zwischen der Weite der Aufgabe und der Beschränkung der Zeit und Arbeit, die ich ihr zu widmen vermag, entschuldigen.

Februar 1900.

Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck[1])

Von

R. A. Lehfeldt.

(Mit 4 Figuren im Text.)

In einer vor der British Association zu Dover[2]) vorgetragenen Mitteilung wies ich auf eine Schwierigkeit bei der Deutung des gewöhnlichen (logarithmischen) Ausdruckes für die elektromotorische Kraft zwischen Metall und Lösung hin[3]). Das Folgende ist ein Versuch, die entstandenen Schwierigkeiten auseinander zu setzen.

[1]) Deutsch von E. Brauer.

[2]) Septbr. 1899. Abgedruckt: Phil. Mag. (5) **48**, 430—433 (1899) und Diese Zeitschr. **32**, 360 (1900).

[3]) Nach dem Vortrage der erwähnten kurzen Abhandlung vor der British Association fiel mir ein, dass die Antwort auf die darin aufgestellte Frage wahrscheinlich in der Nichtanwendbarkeit des Boyleschen Gesetzes auf konzentrierte Lösungen von Elektrolyten zu suchen sei. Ich arbeitete dann den Teil der Thermodynamik aus, der in dieser Abhandlung mitgeteilt wird, hielt ihn aber bis zur Vollendung der unternommenen Versuche zurück. Inzwischen hat Dr. V. R. Milner eine interessante Mitteilung (Phil. Mag. Mai 1900) veröffentlicht, die von demselben Gesichtspunkte aus geschrieben ist und zum Teil die weiter unten gegebene Theorie schon vorwegnimmt. Trotzdem habe ich es der Mühe wert gehalten, diese Abhandlung in ihrer ursprünglichen Form zu veröffentlichen, da die Ableitung in gewissen Beziehungen von der Milnerschen abweicht. Bei thermodynamischen Beweisen, in denen osmotische Drucke eine Rolle spielen, scheint die Annahme des Begriffes einer halbdurchlässigen Scheidewand unentbehrlich, und da halte ich es für sehr wichtig, dass die angewandte Scheidewand den experimentell ausführbaren Anordnungen so nahe wie möglich komme. Milner setzt eine Membran voraus, die für das Anion (NO_3') durchlässig, aber für das Kation (Ag') nicht durchlässig ist, und leitet dann mit Hilfe eines umkehrbaren Kreisprozesses eine Gleichung ab, die der unter (3) gegebenen ähnlich ist. Eine solche Scheidewand würde natürlich eine elektromotorische Kraft zwischen zwei Lösungen von verschiedener Konzentration erzeugen; aber diese so erhaltene elektromotorische Kraft ist nicht identisch mit den Flüssigkeitspotentialen, wie sie von Nernst und Planck berechnet wurden. Bisher ist noch keine solche Scheidewand gefunden worden, und es ist nicht sicher, ob sie bestehen könnte. Deshalb halte ich auch die Schlüsse, die auf einer solchen Annahme beruhen, für zweifelhaft.

In meiner eigenen Abhandlung habe ich einen Kreisprozess verfolgt, der mir natürlicher erschien, und habe dazu eine Scheidewand angenommen, die ähnliche Eigenschaften besitzt wie die bekannte Kupferferrocyanidmembran.

I. Thermodynamische Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette.

Der einfache Fall einer Kette, die aus:

Metall | verd. Elektrolyt | konz. Elektrolyt | Metall

zusammengesetzt ist, wobei der Elektrolyt als völlig dissociiert betrachtet wird, ist schon oft thermodynamisch, mit Hilfe eines Kreisprozesses behandelt worden und liefert die wohlbekannte Formel:

$$E = RT\frac{(1-x)^n}{r\varepsilon}\log\frac{C_1}{C_2}, \qquad (1)$$

worin E die elektromotorische Kraft,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,
x die Überführungszahl des Kations,
n die Zahl der Ionen, die aus einer Molekel des Elektrolyts entstehen,
r das kleinste gemeinschaftliche Vielfache der Ionenwertigkeiten,
ε die Elektrizitätsmenge, die mit einem g-Äquivalent irgend eines Ions verbunden ist, endlich
C_1 und C_2 die Konzentration des verdünnteren und des konzentrierteren Elektrolyten bedeutet.

Hierbei ist die Elektrode im verdünnten Elektrolyten immer die Anode.

Gehen wir jetzt einen Schritt der Wirklichkeit näher und betrachten dieselbe Kette, aber mit unvollständig dissociierten Elektrolyten, etwa bis zu einem Betrage γ_1 im Anodengefässe und γ_2 im Kathodengefässe. Wir können dann den folgenden Kreisprozess ausführen.

1. Es fliesse die Elektrizitätsmenge δH durch die Zelle in der Richtung von der Anode zur Kathode. Dabei lösen sich $\frac{\delta H}{\varepsilon}$ Äquivalente Metall an der Anode auf; dieselbe Menge wird an der Kathode niedergeschlagen. Durch die Grenzfläche zwischen den beiden Lösungen sind $\frac{x\delta H}{\varepsilon}$ Äquivalente Metall mit dem Strome, $\frac{(1-x)\delta H}{\varepsilon}$ Äquivalente des Anions gegen denselben gewandert. Das Anodengefäss gewinnt $\frac{(1-x)\delta H}{\varepsilon}$ Äquivalente jedes Ions oder $\frac{(1-x)\delta H}{r\varepsilon}$ Mol. Es wird jetzt die Auseinandersetzung vereinfachen, ohne die allgemeine Gültigkeit zu beeinträchtigen, wenn wir annehmen, dass das Anoden- und Kathodengefäss gerade die Volumeinheit (1 ccm) der Lösung enthalten. Dann enthält das Anodengefäss C_1 Mole Salz, und seine Mengenänderung ist:

$$\delta C_1 = \frac{1-x}{r\varepsilon}\delta H.$$

Entsprechend ist: $$\delta C_2 = -\frac{1-x}{r\varepsilon}\delta H.$$

Die Arbeit, die von der Kette bei diesem Vorgange geleistet wird, beträgt:

$$E\delta H = \frac{Er\varepsilon}{1-x}\delta C_1.$$

2. Die Anodenlösung werde in einen Cylinder gebracht, der durch einen wohl für Wasser, aber nicht für Salze (gleichgültig, ob dissociiert oder nicht) durchlässigen Kolben abgeschlossen sei, und die Konzentration sinke auf den ursprünglichen Wert C_1. Die von der Lösung geleistete Arbeit ist $P_1\delta V_1$. Zur Berechnung von δV_1, der Volumänderung, haben wir: $$\frac{\delta V_1}{V_1} = \frac{\delta C_1}{C_1}.$$

Da aber $V_1 = 1$ ist, so ergiebt sich:

$$\delta V_1 = \frac{\delta C_1}{C_1}.$$

Zur Auswertung von P_1 nehmen wir an, dass die Gasgesetze für diese Lösungen gelten. Dann ist:

$$P_1 = RTC_1\{1 + (n-1)\gamma_1\}.$$

Daher ist die geleistete Arbeit:

$$RT\{1 + (n-1)\gamma_1\}\delta C_1.$$

3. In ähnlicher Weise konzentrieren wir die Kathodenlösung umkehrbar auf ihre ursprüngliche Stärke. Die hierzu erforderliche Arbeit ist:

$$RT\{1 + (n-1)\gamma_2\}\delta C_2 = -RT\{1 + (n-1)\gamma_2\}\delta C_1.$$

Wir haben jedoch jetzt mehr Anodenlösung als zu Anfang; daher müssen wir:

4. $\frac{\delta C_1}{C_1}$ ccm der Anodenlösung fortnehmen, sie umkehrbar konzentrieren, bis sie die Stärke der Kathodenlösung erreicht haben, und sie dann zu der Kathodenlösung fügen. Die hierbei geleistete (negative) Arbeit ist: $$\int P dV,$$

worin: $$dV = -V\frac{dC}{C} = -\frac{\delta C_1}{C}\cdot\frac{dC}{C}$$

und: $$P = RTC\{1 + (n-1)\gamma\}$$

ist. Daraus ergiebt sich als Arbeit:

$$-\delta C_1\int_{C_1}^{C_2}\frac{RT}{C}\{1 + (n-1)\gamma\}\,dC.$$

Insgesamt beträgt nun die Arbeit, die bei diesem Kreisprozesse geleistet wurde, Null, und wir haben:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{Er\varepsilon}{1-x}\,\delta C_1 + RT\{1+(n-1)\gamma_1\}\,\delta C_1 \\ &- RT\{1+(n-1)\gamma_2\}\,\delta C_2 \\ &- \delta C_1 \int_{C_1}^{C_2} \frac{RT}{C}\{1+(n-1)\gamma\}\,dC \end{aligned}\right\} = 0,$$

oder:

$$E = \frac{RT(1-x)}{r\varepsilon}\Big[(n-1)(\gamma_2-\gamma_1) + \int_{C_1}^{C_2}\{1+(n-1)\gamma\}\,\frac{dC}{C}\Big]. \qquad (2)$$

In der eben dargelegten Ableitung ist (wie in allen ähnlichen Beweisen) eine halbdurchlässige Scheidewand benutzt worden, und es ist wichtig, genau in Betracht zu ziehen, welche Eigenschaften ihr zugeschrieben werden müssen. Einerseits scheint es mir unmöglich, Undurchlässigkeit für die Metallionen allein anzunehmen, da dann der Säurerest durch die Scheidewand wandern und eine Lösung zurücklassen würde, die mehr positive als negative Ionen enthalten würde, ein Zustand, den es nach allen Experimentalkenntnissen nicht geben kann. Wenn andererseits diese Scheidewand für beide Ionen undurchlässig ist, dann muss sie (wenigstens dem Ergebnis nach) auch für das undissociierte Salz undurchlässig sein; denn wäre etwas von dem Salz hinübergewandert, so könnten die zurückbleibenden Ionen mit dem übrigen undissociierten Salze nicht mehr im Gleichgewichte sein, es müssen Ionen zu neuem undissociiertem Salze zusammentreten u. s. w. Auf diese Weise würden am Ende sowohl Ionen wie auch undissociiertes Salz aus der Lösung fortgewandert sein. Ich habe daher eine nur für Wasser, nicht aber für das Salz oder seine Ionen durchlässige Scheidewand vorausgesetzt. Daraus folgt der wichtige Schluss, dass die elektromotorische Kraft nicht von dem osmotischen Drucke der Metallionen allein abhängig ist, sondern von dem der Lösung als Ganzem.

II. Graphische Darstellung.

Gleichung (2) wird natürlich mit (1) identisch, wenn die Dissociation vollständig ist, d. h. wenn $\gamma = 1$ ist. Sie kann jedoch in jedem Falle auf interessante Weise dargestellt werden.

In Fig. 1, welche die Beziehung zwischen Verdünnung (V) und osmotischem Drucke (P) darstellt, sei die punktierte Kurve die rechtwinklige Hyperbel, die (bei konstanter Temperatur) das Verhalten eines Stoffes zum Ausdruck bringt, der dem Boyleschen Gesetze gehorcht

und nicht dissociiert ist, während die ausgezogene Kurve das Verhalten des thatsächlichen (dissociierten) Stoffes ausdrücke, von dem jedoch auch angenommen wird, dass er dem Boyleschen Gesetze gehorche. Dann wird ein Rechteck, das an die punktierte Kurve reicht, wie z. B. $OABC$, den Flächeninhalt haben: $PV = RT$.

Ein entsprechendes Rechteck $ODEC$, das die volle Kurve berührt, hat den Inhalt: $PV = RT\{1 + (n-1)\gamma\} = RTi$,

da der Druck des dissociierten Stoffes im Verhältnis $1 : [1 + (n-1)\gamma]$ oder kurz $1 : i$ grösser ist (van't Hoffs Faktor). Nimmt man einen anderen Punkt G auf der Vollkurve an und konstruiert das Rechteck $OFGH$, so wird sein Inhalt einen Wert für RTi entsprechend der Verdünnung OH haben. Der Unterschied zwischen den beiden Inhalten beträgt: $RT(i_2 - i_1) = RT(n-1)(\gamma_2 - \gamma_1)$, wobei die Indizes 1 und 2 wie früher gebraucht sind. Weiter wird aber der Inhalt des Flächenstückes $GHCE$ durch den Wert dargestellt:

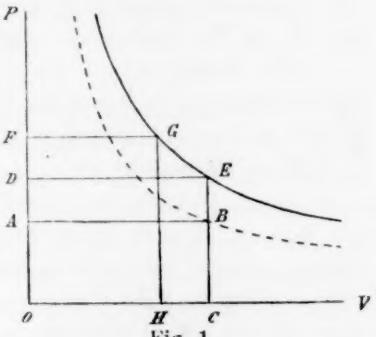


Fig. 1.

$$\int PV = RT\int i\,dV = RT\int i\,\frac{dC}{C}.$$

Um nun eine graphische Darstellung der elektromotorischen Kraft zu erhalten, müssen wir zu der Fläche $GHCE$ das Rechteck $OFGH$ hinzufügen und das Rechteck $ODEC$ abziehen; es bleibt dann das Stück $FGED$ übrig. Dieses entspricht aber dem Ausdrucke $\int V\,dP$, und wir gelangen somit zu dem bemerkenswerten Resultat, dass die elektromotorische Kraft nicht proportional der Ausdehnungsarbeit $\int P\,dV$ ist, sondern dem umgekehrten Integrale, genau gesagt:

$$E = \frac{1-x}{r\varepsilon}\int_{P_1}^{P_2} V\,dP. \qquad (3)$$

III. Lösungen, die vom Boyleschen Gesetze abweichen.

So wie der Beweis oben steht, fand ich ihn zuerst auf; es wird sich aber zeigen, dass das erhaltene Resultat von einer der gemachten Annahmen unabhängig ist, nämlich von der, dass der osmotische Druck der Konzentration proportional ist. Wenn wir dies nicht annehmen, sondern unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungsweise schreiben:

$$PV = RTiC,$$

worin i ein Faktor ist, der nicht mehr mit $1+(n-1)\gamma$ identisch, sondern so beschaffen ist, dass er die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze in Rechnung bringt, dann bleibt die Ableitung mittels eines Kreisprozesses, die Gleichung (2) lieferte, erhalten und ergiebt:

$$E = \frac{RT(1-x)}{r\varepsilon}\left[i_2 - i_1 + \int_{c_1}^{c_2} \frac{i\,dC}{C}\right], \tag{4}$$

was umgekehrt dasselbe graphische Resultat ergiebt, wie es vorher durch Gleichung (3) ausgedrückt war.

Mit Rücksicht auf die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze ist die natürlichste Annahme, die man machen kann, die, der osmotische Druck ändere sich ungefähr in der Weise, wie durch van der Waals Gleichung dargestellt wird, d. h. wird der Druck vermehrt, so strebt das Volum (Verdünnung) einem bestimmten Grenzwert zu, der grösser als Null ist. Die Wirkung dieses Unterschiedes gegen früher ist wichtig genug. Wenn die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette dem Ausdrucke $\int P\,dV$ proportional ist, wird sich ihr Betrag, wie er aus van der Waals Gleichung berechnet wird, nicht merklich von dem unterscheiden, der sich nach Boyle ergiebt; in der That, setzen wir:

$$P = \frac{RTi}{V-b} \tag{5}$$

(indem wir den Ausdruck mit der Oberflächenspannung in der Gasgleichung vernachlässigen), so erhalten wir eine rechtwinklige Hyperbel, die der ursprünglichen parallel ist, und der Wert von $\int P\,dV$ bleibt völlig ungeändert. Wenn aber die elektromotorische Kraft von $\int V\,dP$ abhängig ist, so ist der Fall anders. Wie man leicht mit Bezug auf das Diagramm ersehen kann, ist der Inhalt der Fläche zwischen der Kurve und ihrer vertikalen Asymptote um ein rechtwinkliges Stück vermehrt, dessen Inhalt einfach dem Druckunterschiede zwischen den beiden Grenzen des Integrals proportional ist.

IV. Der elektrolytische Lösungsdruck.

Nernsts Darstellung der elektromotorischen Kraft zwischen Metall und Lösung durch die Annahme des elektrolytischen Lösungsdruckes des Metalls besteht jetzt wesentlich darin, aufzufinden, welchen Wert P als obere Grenze des Integrals annehmen muss, während die untere durch den osmotischen Druck der Lösung dargestellt wird, damit der Wert der Integrals mit der beobachteten elektromotorischen Kraft übereinstimmt. Um dies unter der Voraussetzung, dass E proportional

$\int P dV$ und (entsprechend dem Boyleschen Gesetze) proportional $\log \frac{P_2}{P_1}$ ist, zu erfüllen, muss man für den Wert von P in der oberen Grenze:

$$\Pi = 10^{19} \text{ Atmosphären,}$$

bei Zink etwa, einsetzen. Auch für $\int V dP$ und unter der Annahme, dass das Boylesche Gesetz nicht gültig ist, können wir von dem Begriffe des Lösungsdruckes Gebrauch machen und erhalten für ihn einen ganz mässigen Wert. Die thatsächliche Form ist für den Beweis nicht wesentlich; nehmen wir aber die schon benutzte Form:

$$P = \frac{RTi}{V-b},$$

dann können wir zu einer rohen Schätzung auf folgende Weise gelangen.

Wir nehmen den Fall von Zink in Zinkchloridlösung; die Dissociation möge praktisch vernachlässigt werden, denn in den meisten gesättigten Lösungen ist sie sehr klein. $1-x$ mag der Einheit gleich gesetzt werden (in Nernsts Theorie ist dies der Fall, indem der Ausdruck nur in die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette wegen der Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen eingeht). Dann ist:

$$E r \varepsilon = \int_{P_1}^{\Pi} V dP = RT \log \frac{\Pi}{P_1} + b(\Pi - P).$$

Für $P_1 = 22$ Atmosphären (normale Lösung) beträgt $E = 0{\cdot}5$ Volt; daher wird die linke Seite:

$$0{\cdot}5 \times 2 \times 96540 \text{ Joule} = 9{\cdot}654 \times 10^{11} \text{ Erg.}$$

RT ist ungefähr $2{\cdot}4 \times 10^{10}$ Erg bei gewöhnlichen Temperaturen, und für b wollen wir einfach den Wert eines Moles Zinkchlorid im festen Zustande nehmen, d. i. ungefähr 46 ccm. Daraus folgt für Π der Wert von ungefähr 20000 Atmosphären, ein nicht unmöglicher Wert. Für die meisten Alkalimetalle mag er drei- oder viermal so gross sein.

Diese Berechnung ist natürlich sehr unsicher, einerseits wegen der einigermassen willkürlich angenommenen Form der Gleichung, andererseits wegen der benutzten Werte der numerischen Konstanten. Sie hat aber auch nur den Zweck, die Grössenordnung des Lösungsdruckes anzugeben, und dazu mag sie genügen. Ob dem Lösungsdrucke eine wirkliche Bedeutung zugeschrieben werden kann, und ob man (wie es in Nernsts Theorie und im obigen geschehen ist) die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette bis in nie erreichbare Konzentrationen extrapolieren darf, ist eine Frage, die ich nicht beantworten möchte. Die obige Überlegung diene nur als Bild dafür, wie man die ausserordentlich hohen Drucke, wie sie gewöhnlich verzeichnet werden, vermeiden kann.

V. Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen.

Kehren wir zur Frage der Konzentrationsketten zurück, da diese bequem messbare Erscheinungen darbieten. Es scheint, als gehe der Hauptzweck solcher Messungen der elektromotorischen Kräfte heutzutage dahin, den osmotischen Druck von Salzlösungen zu bestimmen. Die erreichbaren Konzentrationen bei Salzlösungen lassen es aber als sicher erscheinen, dass grössere Abweichungen vom Boyleschen Gesetze auftreten, und dieser Umstand allein würde natürlich die gewöhnliche logarithmische Formel ungenau machen. Es würde sich derselbe Einfluss wie auf Formel (2) geltend machen, die oben für die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten entwickelt worden war. Aber wenn diese Formel aus bestimmten Annahmen richtig abgeleitet wird, so wird ein Vergleich zwischen den damit berechneten Werten und den beobachteten elektromotorischen Kräften ein Mass dafür abgeben, wie sehr der gewöhnliche osmotische Druck von dem nach dem Boyleschen Gesetze berechneten abweicht.

Zum Zwecke dieses Vergleiches wurden Versuche unternommen. Aber in der Gleichung, die benutzt werden muss, kommt eine andere Grösse vor, die mit ziemlicher Ungewissheit behaftet ist: die Überführungszahl x. Es ist bekannt, dass für konzentrierte Lösungen der Wert von x stark von dem in verdünnter Lösung bestimmten Werte abweicht. Ausserdem ist ihre Bestimmung schwierig, und eine Extrapolation der vorhandenen Bestimmungen sehr unsicher. Es ist daher höchst wünschenswert, die Überführungszahl, wenn möglich zu vermeiden. Die Art, nach der dies geschehen kann, ist längst durch Helmholtz gewiesen und durch ihn und Moser ausgeführt worden. Sie besteht in der Zusammenstellung einer Konzentrationskette mit einem Paar zwischengebrachter „nicht polarisierbarer“ Elektroden. Während also die Kette:

$$Zn \mid ZnSO_4 \text{ verdünnt} \mid ZnSO_4 \text{ konzentriert} \mid Zn,$$

eine Wanderung der Ionen gestattet, ist sie in der folgenden Kombination vermieden:

$$Zn \mid ZnSO_4 \text{ verd.} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg - Hg \mid Hg_2SO_4 \mid ZnSO_4 \text{ konz.} \mid Zn.$$

Die Betrachtung eines Kreisprozesses, der hierauf anwendbar ist, andererseits aber dem in Abschnitt 1 beschriebenen ähnlich ist, zeigt, dass die elektromotorische Kraft der gesamten Anordnung derjenigen einer einfachen Konzentrationskette gleich ist, dividiert noch durch $1-x$ oder also:

$$E = \frac{RT}{r\varepsilon}\left[(n-1)(\gamma_2-\gamma_1) + \int_{C_1}^{C_2}\left\{1+(n-1)\gamma\right\}\frac{dC}{C}\right] \qquad (6)$$

In den weiter unten angeführten Tabellen befinden sich Zahlen, die nach dieser Formel mit Hilfe der Tabellen Kohlrauschs über die Leitfähigkeiten und die daraus abgeleiteten γ-Werte berechnet sind. Sie enthalten natürlich die Annahme, dass der Dissociationsgrad γ wirklich der aus der molekularen Leitfähigkeit berechnet ist. Diese Voraussetzung ist möglicherweise nicht ganz richtig, aber es ist sicher die beste, die man heutzutage machen kann.

VI. Frühere Messungen.

Es ist eine beträchtliche Anzahl Messungen über Konzentrationsketten veröffentlicht worden, aber nur einige von ihnen vermögen auf die in dieser Arbeit behandelten Fragen Licht zu werfen. Die vertrauenswürdigsten Messungen scheinen die von Helmholtz[1]) zu sein, die er im Anschluss an die schon erwähnte Theorie anstellte; ferner die von Wright und Thomson[2]), Moser[3]), Lussana[4]) und Goodwin[5]). Leider drückt jeder dieser Forscher die Konzentration seiner Lösungen verschieden aus, was einen Vergleich ihrer Resultate schwierig macht. Ich habe aber von zwei Salzen, Zinksulfat und Zinkchlorid, alle Beobachtungen zusammengestellt und sie mit Hilfe von Kohlrauschs Tabellen umgerechnet, sie wohl auch durch neue Versuche ergänzt. Die Arbeiten der genannten Forscher beziehen sich meist auf Konzentrationsketten des gewöhnlichen Typus, also mit Ionenwanderung; folglich können sie nicht unmittelbar zur Bestimmung des osmotischen Druckes dienen, vorläufig aber auch nicht mittelbar, weil unsere Kenntnisse von den betreffenden Überführungszahlen für diese zwei Salze nur spärlich sind. So wie die Sache jetzt liegt, ist es nur angängig, die Beziehung zu bestätigen, die sich aus dem Vergleich von Gleichung (2) mit Gleichung (6) ergiebt.

Beim Überblicken des gesamten Versuchsmaterials zog jedoch ein wichtiger Punkt besondere Aufmerksamkeit auf sich. Wright und Thomson machten Messungen an Zellen mit Elektroden von amalgamiertem Zink, von elektrolytisch niedergeschlagenem Zink und von blank poliertem Zink, und sie fanden, dass die elektromotorische Kraft einer aus denselben Lösungen hergestellten Konzentrationskette mit der Natur des Elektrodenmetalls verschieden war. Wenn dies der Fall ist, dann liegt in allen Theorien über unseren Gegenstand eine ernste Vernach-

[1]) Berliner Monatsberichte 1877, 713—726; Berliner Sitzungsberichte 1822, 22—29, 825—836.

[2]) Phil. Mag. (5) **17**, 282—301. 377—391 (1884).

[3]) Wied. Ann. **14**, 62—85 (1881); Wiener Berichte **92**, 652—656 (1886).

[4]) Ist. Venet. (7) **3**, 1111—1148 (1892). [5]) Diese Zeitschr. **13**, 577 (1894).

lässigung; denn wenn auch die elektromotorische Kraft (oder der Lösungsdruck) einer Elektrode je nach deren physikalischem Zustande wechselt, so schwindet diese Veränderlichkeit, entsprechend den osmotischen Theorien, wenn die beiden Elektroden gleich sind. Der gefundene Unterschied betrug bis zu einem Drittel der gesamten elektromotorischen Kraft der Konzentrationskette; die amalgamierten Elektroden gaben die grössten, die polierten die kleinsten Werte. Auch wurden ähnliche Resultate für Kupfer und Kadmium beobachtet. Trotz diesem und der grossen Sorgfalt der Arbeit von Wright und Thomson war ich zu glauben geneigt, dass sie sich bei der Sache getäuscht hätten, und zwar wegen der Schwierigkeit, die entsteht, wenn man mit nicht amalgamierten Elektroden konstante Resultate zu erhalten sucht. Ich machte mit dem Material, was mir zur Hand war, zum Beweise ein paar Versuche und fand negative Resultate, wie die folgende Tabelle zeigt. Es wurden Ketten von dem Typus:

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$$

zusammengestellt, und zwar α. mit amalgamierten Zinkstäbchen und β. mit Zinkamalgam, das weniger als 1% Zink enthielt.

Konzentration des $ZnSO_4$ (g-Äquivalent/Liter)	Elektromotorische Kraft (E. K.) in Volt $(\alpha) - (\beta)$
$3\sqrt{3}$	0·0061
3	0·0064
$\sqrt{3}$	0·0054
1	0·0069
$^1/_2$	0·0077
$^1/_8$	0·0065

Man ersieht aus dieser Übersicht, dass die beobachteten Unregelmässigkeiten blosse Versuchsfehler sind und die Ansicht von Wright und Thomson nicht stützen.

Die früheren Versuche sind umgerechnet im folgenden angeführt.

Zinkchlorid.

1. Konzentrationsketten mit Wanderung.

Mosers Beobachtungen:

g $ZnCl_2$ auf 100 g H_2O	E. K. in Daniell	g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. gegen die norm. Lösung in Volt $\times 10^{-4}$
1	—	0·1480	4·17042	— 351
3	0·0181	0·4389	4·64241	— 156
5	0·0269	0·7306	4·86367	— 60
10	0·0390	1·449	3·16092	+ 70
15	0·0470	2·149	·33219	+ 157
20	0·0525	2·833	3·45218	+ 216

g $ZnCl_2$ auf 100 g H_2O	E. K. in Daniell	g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. gegen die norm. Lösung in Volt $\times 10^{-4}$
25	0·0587	3·493	$\bar{3}$·54311	+ 283
50	0·0832	6·554	$\bar{3}$·81650	+ 547
75	0·1100	9·213	$\bar{3}$·96442	+ 837
100	0·1347	11·52	$\bar{2}$·06145	+ 1104
125	0·1626	13·60	$\bar{2}$·13345	+ 1405
150	0·1932	15·37	$\bar{2}$·18667	+ 1735

Die elektromotorische Kraft des Daniellelements ist zu 1·08 Volt angenommen. Durch Interpolation liegt die Normallösung um 0·0060 Volt über der 5%igen.

Messungen von Wright und Thomson.

$n\,ZnCl_2 + 100\,H_2O$ $n =$	E. K. in B. A. Volt	g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. gegen die norm. Lösung in Volt $\times 10^{-4}$
0·172	0·2590	0·1909	$\bar{4}$·28076	— 233
0·25	0·2541	0·2775	$\bar{4}$·44330	— 184
0·754	0·2397	0·8340	$\bar{4}$·92115	— 40
2·04	0·2181	2·211	$\bar{3}$·34460	+ 176
3·3	0·2071	3·412	$\bar{3}$·53296	+ 286
6·1	0·1863	6·115	$\bar{3}$·78639	+ 494
9·8	0·1120	9·132	$\bar{3}$·96056	+ 1237
24·4	—	17·58*	$\bar{2}$·24511	+ 2357

1 B. A. Volt wurde zu 0·9867 Volt angenommen.

Durch Interpolieren liegt die Normallösung um 0·40 Volt höher als die für $n = 0{\cdot}754$.

2. Konzentrationsketten ohne Wanderung.

Messungen von Helmholtz.

Menge H_2O auf 1 g $ZnCl_2$	E. K. in Kalomelelementen	g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. in Volt $\times 10^{-4}$
9·1992	—	1·574	$\bar{3}$·19700	—
0·8	0·11541	13·60	$\bar{2}$·13354	1165·4

Die Kalomelketten werden von Helmholtz zu 1·043 Volt gerechnet, unter der Annahme, dass die Siemenseinheit gleich 0·9717 Ohm ist. Sie ist aber in Wirklichkeit 0·9407 Ohm.

Messungen von Moser.

	E. K. in Daniell	g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. in Volt $\times 10^{-4}$
$ZnCl_2 + 750 H_2O$	—	0·1495	$\bar{4}$·17464	—
$ZnCl_2 + 100 H_2O$	0·0516	1·102	$\bar{3}$·04222	557

(siehe oben).

Zinksulfat.

1. Konzentrationsketten mit Wanderung.

Beobachtungen von Moser.

Menge $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ auf 100 g Lösung	E. K. in Daniell	g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. gegen die norm. Lösung in Volt $\times 10^{-4}$
1	—	0·0731	$\bar{5}$·8639	— 185
15	0·018	1·155	3·0626	+ 10
30	0·0225	2·496	3·3972	+ 59
45	0·0295	4·099	3·6127	+ 134
60	0·0382	6·44	3·8089	+ 228

Durch Interpolieren liegt die Normallösung um 0·0010 Volt unter der 15%igen.

Beobachtungen von Goodwin.

g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. in Volt $\times 10^{-4}$	
0·2 mit 0·02	$\bar{4}$·301 — $\bar{5}$·301	777	teils mit Hg_2Cl_2, teils mit $AgCl$ als Depolarisator
0·1 „ 0·01	$\bar{4}$·000 — $\bar{5}$·000	790	
0·02 „ 0·002	$\bar{5}$·301 — $\bar{6}$·301	843	
0·01 „ 0·001	$\bar{5}$·000 — $\bar{6}$·000	854	

Beobachtungen von Wrigt und Thomson.

$n\,ZnSO_4 + 100\,H_2O$ $n =$	E. K. in B. A. Volt	g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. gegen die norm. Lösung in Volt $\times 10^{-4}$
0·100	0·0395	0·116	$\bar{4}$·0645	— 153
0·167	0·0372	0·192	$\bar{4}$·2838	— 130
0·237	0·0348	0·271	$\bar{4}$·4326	— 106
0·5	0·0284	0·548	$\bar{4}$·7388	— 43
1	0·0232	1·115	$\bar{3}$·0472	+ 8
2	0·0169	2·359	$\bar{3}$·3727	+ 70
3	0·0118	3·272	$\bar{3}$·5148	+ 120
4	0·0056	4·341	$\bar{3}$·6376	+ 182
5	—	5·321	$\bar{3}$·7260	+ 237

Durch Interpolieren liegt die Normallösung um 0·0008 Volt unter $ZnSO_4 + 100\,H_2O$.

Beobachtungen von **Lussana**.

Mole $ZnSO_4$ in 10^5 g H_2O	E. K. in Volt (Unterschiede)	g-Äquivalent / Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. gegen die norm. Lösung in Volt × 10^{-4}
12·0		0·110	$\bar{4}$·0414	— 166
	0·0052			
18·8		0·149	$\bar{4}$·1732	— 114
	0·0083			
72·7		0·724	$\bar{4}$·8597	— 31
	0·0080			
195·8		1·791	$\bar{3}$·2531	+ 49
	0·0114			
556·3		4·150	$\bar{3}$·6180	+ 163

Durch Interpolieren liegt die Normallösung 0·0021 Volt unter der Lösung mit 72·7 $ZnSO_4$. Temperatur ungefähr 23°.

2. Konzentrationsketten ohne Wanderung.

Beobachtungen von **Moser**.

	E. K. in Daniell	g-Äquivalent / Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. in Volt × 10^{-4}
$ZnSO_4 + 800\,H_2O$	—	0·146	$\bar{4}$·1644	—
$ZnSO_4 + 100\,H_2O$	0·0227	1·126	$\bar{3}$·0515	245

Beobachtungen von **Goodwin**.

g-Äquivalent / Liter $1000\,\eta$			$\psi = \log \eta$	E. K. in Volt × 10^{-4}	
0·2	mit	0·02	$\bar{4}$·301 — $\bar{5}$·301	427	mit $PbSO_4$ als Depolarisator
0·1	„	0·01	$\bar{4}$·000 — $\bar{5}$·000	440	
0·02	„	0·002	$\bar{5}$·301 — $\bar{6}$·301	522	

VII. Neue Versuche.

Um die Genauigkeit der Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und osmotischem Drucke, welche im vorangegangenen theoretischen Teile gegeben wurde, zu prüfen und Zahlenmaterial zur Berechdes osmotischen Druckes zu verschaffen, ist augenscheinlich notwendig, systematischere und vollständigere Untersuchungen anzustellen, als bisher geschehen ist. In dem Bestreben, diesem Mangel abzuhelfen, wählte ich zunächst die Zinksalze, weil bekannt ist, dass Zinkelektroden Ergebnisse mit einem genügenden Genauigkeitsgrade liefern. Die bisher vorgenommenen Messungen erstrecken sich auf das Chlorid und Sulfat des Zinks; das erstere besitzt den Vorzug einer aussergewöhnlich grossen Löslichkeit, die bis in solche Konzentrationsgebiete hinauf Untersuchungen erlaubt, welche von dem Gesichtspunkte dieser Abhandlung aus besonders interessant sind. Das Sulfat hingegen ist wegen seiner Reinheit und

Neutralität vorzuziehen. Da ferner der Verlauf der Kurve für die molekulare Leitfähigkeit für beide Salze verschieden ist, kann ein Vergleich der Ergebnisse einiges Licht auf die bei den Salzen im allgemeinen vorhandenen Eigenschaften werfen.

Material. Als Elektroden dienten Zinkstäbe (bezogen von Johnson und Matthey), die mit Schmirgelleinwand gereinigt und dann verquickt wurden; oder wenn flüssige Elektroden angewandt werden sollten, wurde etwas von diesem Zink unter Erwärmen in etwa dem 100fachen Gewicht Quecksilber aufgelöst. Manchmal bekamen die Zinkstäbe beim Stehen in einer Zinklösung einen Überzug von einem flockigen schwarzen Niederschlage, dessen Natur nicht mit Sicherheit bestimmt wurde, wahrscheinlich war es metallisches Indium. Der Niederschlag schien keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft zu haben, und nach wiederholtem Reinigen der Zinkstäbe liess er allmählich nach.

Das Zinksulfat enthielt weder Eisen, noch irgend eine andere Verunreinigung in merkbarer Menge. So wie es bezogen war, diente es zur Bereitung der Lösungen, die ohne weiteres in Standflaschen filtriert wurden. Einige konzentrierte Lösungen wurden direkt abgewogen; diejenigen von weniger als normalem Gehalte wurden durch Verdünnen einer stärkeren Lösung mit Pipette und Masskolben hergestellt.

Das Zinkchlorid, in der Form gegossener Stangen, enthielt keine messbare Verunreinigung ausser Zinkhydroxyd; eine starke Lösung von Zinkchlorid nimmt, wie sich herausstellte, eine gewisse Menge Hydroxyd auf, die beim Verdünnen wieder ausfällt. Zur Bereitung einer neutralen Lösung wurden die Stangen in Wasser gelösst und nun so viel Salzsäure hinzugefügt, bis die Flüssigkeit eben Lackmus zu röten begann. Es wurde dann die Dichte bestimmt und die Konzentration aus den Tafeln in Kohlrauschs und Holborns „Leitvermögen der Elektrolyte“ entnommen. Schwächere Lösungen konnten bequem durch Verdünnen erhalten werden.

Das Merkurosulfat (von Harrington) war das gewöhnlich für Clarkelemente benutzte; es blieb während des Gebrauchs vollständig weiss. Das Merkurochlorid enthielt anfangs Spuren von Merkurichlorid, wogegen sich das Auswaschen als genügend erwies.

Ketten. Die benutzten Ketten werden der hier der Kürze halber als „Quecksilberketten“ und als „Konzentrationsketten“ angeführt. Die ersteren waren von dem Typus:

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$
$$Zn \mid ZnSO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg.$$

Die letzteren:

$Zn \mid ZnCl_2$ (verdünnt) $\mid ZnCl_2$ (konzentriert) $\mid Zn$

$Zn \mid ZnSO_4$ (verdünnt) $\mid ZnSO_4$ (konzentriert) $\mid Zn$.

Die „Quecksilberketten" waren von zweierlei Art, „Stab" und „Amalgam". Die Stabketten bestanden aus kurzen, weiten Probiergläschen, die durch Stopfen mit zwei Bohrungen verschlossen waren; durch die eine führte eine Glasröhre, welche mittels eines unten eingeschmolzenen Platindrahtes die Verbindung mit dem Quecksilber herstellte; durch das andere Loch wurden dann Depolarisator und Lösung eingeführt, und zuletzt wurde darin ein Zinkstab befestigt. So blieb der eingeschmolzene Platindraht rein und trocken. Die Amalgamketten wurden in *H* Form unter ähnlichen Vorsichtsmassregeln hergestellt.

Für die „Konzentrationsketten" wurde nach einer Reihe misslungener Versuche eine Form ausgewählt, die sich genügend leicht zusammensetzen und wieder reinigen liess, ferner Diffusion verhinderte und geringen inneren Widerstand besass; sie wurde in gleicher Weise für Stab- und für Amalgamelektroden gebraucht. Die Glasröhren *AA*, Fig. 2 (8 cm × 2 cm), hatten in halber Höhe kurze seitliche Ansätze *BB*; diese wurden mittels kurzer Stücken Gummischlauch in einer weiteren Glasröhre *C* (3 cm × 1 cm) befestigt, die das poröse Diaphragma enthielt. Dies letztere ist ein Stückchen einer porösen Thonplatte *D*, das rund gefeilt und mit einem Gummiringe abgedichtet wurde. Jedes der Gefässe *A* ist durch einen zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch die eine Bohrung führte die Elektrode, die andere erleichtert das Einfüllen und wird durch einen Glasstab verschlossen. Durch Vor- und Zurückbewegen des Ansatzes *B* in der Röhre *C* kann die Luft aus dieser ausgetrieben werden.

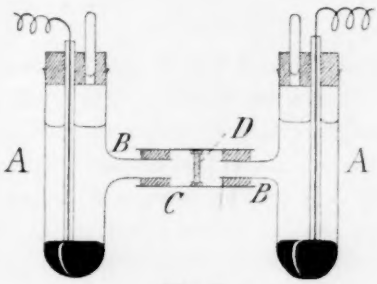


Fig. 2.

Die Zellen — bis zu sechs auf einmal — wurden in einen hölzernen Halter gebracht und mit diesem in ein Wasserbad gesenkt; dieses enthielt einen Thermoregulator und blieb innerhalb ein oder zwei Zehntel Grad auf 20·2°. Die Clarkelemente waren in demselben Thermostaten untergebracht.

Anordnung für die elektrischen Messungen. Die elektromotorischen Kräfte der Konzentrationsketten, oder im Falle der „Queck-

silberketten" die Unterschiede zwischen deren elektromotorischen Kräften oder zwischen einer von ihnen und einem Clarkelement wurden mittels der Kompensationsmethode gemessen. Zuerst wurde ein Cromptonsches Potentiometer angewandt, aber dessen Anwendung ward bald aufgegeben, weil man gezwungen ist, es häufig wieder neu einzustellen. Darauf wurde ein Widerstandskasten mit mehr als 1000 Ohm Widerstand gewählt. Unter diesen Umständen gab der Akkumulator (der alle vierzehn Tage geladen und vor dem Gebrauche mit der Maximalstromstärke eine halbe Stunde entladen wurde) eine derartig konstante elektromotorische Kraft, dass nur einmal am Tage eine Aichung mit einem Clarkelement erforderlich war. Die Verbindungen waren wie in Fig. 3. Der

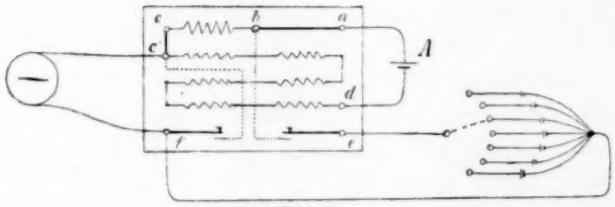


Fig. 3.

Akkumulator A war an die Klemmen a und d des Kastens angeschlossen; im Zweige bc wurden 1000 Ohm gestöpselt und ungefähr 430 Ohm zwischen c und d, damit die elektromotorische Kraft zwischen b und c derjenigen eines Clarkelements gleich wurde. Dieses oder eine andere Kette war mittels eines mehrfachen Umschalters von dem Taster e über einen zweiten Taster f und ein Cromptonsches „midget" Galvanometer mit c verbunden. Das Niederdrücken des letzteren schloss das Galvanometer kurz und dämpfte es, während der Schlüssel rechts, e, die Versuchskette in den Stromkreis brachte. Die Verbindungsstücke von a mit b und c mit c' enthielten keinen Widerstand.

Die elektromotorische Kraft zwischen a und d, die zu Anfang bestimmt wird, wenn sich ein Clarkelement im Stromkreis befindet, kann auch für die darauffolgenden Versuche als bekannt angesehen werden, denn obgleich der Gesamtwiderstand zwischen a und d variiert, ist er doch so gross, dass die elektromotorische Kraft zwischen den beiden Akkumulatorklemmen praktisch ungeändert bleibt.

Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben und in Fig. 4 graphisch veranschaulicht.

Zinkchlorid.

1. Reihe. Lösung x wie oben bereitet. Dichte 1·1238 bei 19·7° (bezogen auf Wasser bei 4°), zugehörige Konzentration berechnet: 2·19 fach-normal. Amalgamketten.

g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	Beobachtete E. K. in Volt	Unterschied der E. K. in Volt $\times 10^{-4}$	E. K. gegen die norm. Lösung in Volt $\times 10^{-4}$
$x = 2{\cdot}19$	$\bar{3}{\cdot}340$	1·0406		+ 249
			220	
$x/_2$	$\bar{3}{\cdot}039$			+ 29
			225	
$x/_4$	$\bar{4}{\cdot}738$			− 196
			230	
$x/_8$	$\bar{4}{\cdot}437$			− 426
			228	
$x/_{16}$	$\bar{4}{\cdot}136$			− 654
			215	
$x/_{32}$	$\bar{5}{\cdot}835$			− 869

2. Reihe. Lösung y. Dichte 1·6049 bei 20·3°; Konzentration: 12·33fach-normal. Amalgamketten.

$y = 12{\cdot}33$	$\bar{2}{\cdot}091$	0·9378	—	+ 1263
$y/_{10}$	$\bar{3}{\cdot}091$	1·0573	—	+ 68
$y/_{100}$	$\bar{4}{\cdot}091$	1·1298	—	− 657

3. Reihe. Lösung y, wie vorher. Amalgamketten.

$y = 12{\cdot}33$	$\bar{2}{\cdot}091$	0·9392	—	+ 1288
$y/_2$	$\bar{3}{\cdot}790$	1·0005	—	+ 665
$y/_4$	$\bar{3}{\cdot}489$	1·0300	—	+ 370
$y/_8$	$\bar{3}{\cdot}188$	1·0528	—	+ 142
$y/_{16}$	$\bar{4}{\cdot}887$	1·0755	—	− 85
$y/_{80}$	$\bar{4}{\cdot}188$	1·1269	—	− 599

4. Reihe. Lösung z. Dichte 1·9538 bei 20°. Da die Dichte über den Bereich der Tafeln hinausgeht, wurde eine Hilfslösung daraus bereitet, indem 40 ccm von Lösung z mit 20 ccm Wasser gemischt wurden. Die Dichte dieser Lösung ($^2/_3\,z$) war 1·6624 bei 20°, ihre Konzentration (nach den Tafeln) also 13·51 fach-normal, und daraus folgt die Konzentration der ursprünglichen Lösung zu 19·94-fach-normal. Die Lösung $^2/_3\,z$ wurde in ähnlicher Weise auf $^4/_9\,z$ verdünnt; deren Dichte, 1·4536 bei 20°, ergiebt als Konzentration 9·089 fach-normal. Diese Lösung wurde dann auf $^4/_{90}\,z$ mittels Pipette und Messkolben in der gewöhnlichen Weise verdünnt. Amalgamketten.

z	1·000	0·8539	—	+ 2113
$^2/_3\,z$	2·131	0·9245	—	+ 1406
$^4/_9\,z$	3·958	0·9740	—	+ 912
$^4/_{90}\,z$	4·958	1·0683	—	− 31

Die mittlere E. K. einer Kette, die eine äquivalent-normale Zinkchloridlösung und einprozentiges Zinkamalgam enthält, ist (als Mittel aus den vier Reihen) = 1·0654 Volt.

Konzentrationsketten (mit Wanderung).

Lösungen	$\psi = \log \eta$	E. K. in Volt × 10^{-4}
y : $y/_{10}$	$\bar{2}{\cdot}091$: $\bar{3}{\cdot}091$	1309
$y/_{10}$: $y/_{100}$	$\bar{3}{\cdot}091$: $\bar{4}{\cdot}091$	427

Zinksulfat.

1. Reihe. Zweifach-normale Lösung und ihre Verdünnungen. Stabketten.

g-Äquivalent/Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	Beobachtete E. K. in Volt	Unterschied der E. K. in Volt × 10^{-4}	E. K. gegen die norm. Lösung in Volt × 10^{-4}
2	$\bar{3}{\cdot}301$	1·4558		+ 78
			183	
$^2/_5$	$\bar{4}{\cdot}602$	—		− 105
			191	
$^2/_{25}$	$\bar{5}{\cdot}903$	—		− 296

2. Reihe. Zweifach-normale Lösung und ihre Verdünnungen. Stabketten.

2	$\bar{3}{\cdot}301$	—		+ 85
			85	
1	$\bar{3}{\cdot}000$	—		− 0
			80	
$^1/_2$	$\bar{4}{\cdot}699$	—		− 80
			79	
$^1/_4$	$\bar{4}{\cdot}398$	—		− 159
			77	
$^1/_8$	$\bar{4}{\cdot}097$	—		− 236

3. Reihe. Die Lösungen wurden unmittelbar durch Abwägen bereitet. Stabketten.

(Clark)	$\bar{3}{\cdot}800$ (nahezu)	1·4285 (angenommen)		+ 355
			81	
$3\sqrt{3}$	$\bar{3}{\cdot}715$	—		+ 274
			132	
3	$\bar{3}{\cdot}477$	—		+ 142
			60	
2	$\bar{3}{\cdot}301$	—		+ 82
			23	
$\sqrt{3}$	$\bar{3}{\cdot}239$	—		+ 59

4. Reihe. Die Lösungen wurden unmittelbar durch Abwägen bereitet. Amalgamketten.

$3\sqrt{3}$	$\bar{3}{\cdot}715$	1·4306	—	+ 296
3	$\bar{3}{\cdot}477$	1·4552	—	+ 150
2	$\bar{3}{\cdot}301$	1·4520	—	+ 82
$\sqrt{3}$	$\bar{3}{\cdot}239$	1·4545	—	+ 57

Konzentrationsketten.

Lösungen	$\psi = \log \eta$	E. K. in Volt × 10^{-4}
$3\sqrt{3}$: 2	$\bar{3}{\cdot}715$: $\bar{3}{\cdot}301$	162
2 : $^2/_5$	$\bar{3}{\cdot}301$: $\bar{4}{\cdot}602$	131

Lösungen	$\psi = \log \eta$	E. K. in Volt × 10^{-4}
$^2/_5 : {}^2/_{25}$	$\bar{4}{\cdot}602 : \bar{5}{\cdot}903$	111
$\sqrt{3} : 1$	$\bar{3}{\cdot}239 : \bar{3}{\cdot}000$	47
$1 : {}^2/_5$	$\bar{3}{\cdot}000 : \bar{4}{\cdot}602$	66
$1 : {}^1/_{10}$	$\bar{3}{\cdot}000 : \bar{4}{\cdot}000$	178
$1 : {}^1/_{100}$	$\bar{3}{\cdot}000 : \bar{5}{\cdot}000$	307

Es folgen jetzt die Resultate über Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten ohne Wanderung bei 20°.

g-Äquiv./Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. gegen die normale Lösung in Volt × 10^{-4}			i
		beobachtet (meinen Versuch. entnommen)	berechnet aus Gleich. (2)	berechnet von Nernst	aus der Leitfähigkeit
		Zinkchlorid.			
0·001	$\bar{6}{\cdot}000$	—	2108	2363	2·888
0·002	$\bar{6}{\cdot}301$	—	1861	2108	2·852
0·005	$\bar{6}{\cdot}699$	—	1544	1776	2·782
0·01	$\bar{5}{\cdot}000$	— 1537	1310	1525	2·728
0·02	$\bar{5}{\cdot}301$	1301	1083	1278	2·658
0·03	$\bar{5}{\cdot}477$	1158	956	1137	2·604
0·05	$\bar{5}{\cdot}699$	976	795	961	2·534
0·1	$\bar{4}{\cdot}000$	747	588	720	2·446
0·2	$\bar{4}{\cdot}301$	526	392	481	2·340
0·3	$\bar{4}{\cdot}477$	392	286	359	2·252
0·5	$\bar{4}{\cdot}699$	229	158	199	2·146
1	$\bar{3}{\cdot}000$	0	0	0	1·970
2	$\bar{3}{\cdot}301$	+ 219	—	—	1·706
3	$\bar{3}{\cdot}477$	365	—	—	1·530
4	$\bar{3}{\cdot}602$	465	—	—	1·406
5	$\bar{3}{\cdot}699$	556	—	—	1·336
7	$\bar{3}{\cdot}845$	734	—	—	1·220
10	$\bar{2}{\cdot}000$	1016	—	—	1·128
15	$\bar{2}{\cdot}176$	1580	—	—	—
20	$\bar{2}{\cdot}301$	2116	—	—	—
		Zinksulfat.			
0·001	$\bar{6}{\cdot}000$	—	— 1250	— 1417	1·841
0·002	$\bar{6}{\cdot}301$	—	1098	1258	1·788
0·005	$\bar{6}{\cdot}699$	—	906	1055	1·701
0·01	$\bar{5}{\cdot}000$	— 743	770	908	1·627
0·02	$\bar{5}{\cdot}301$	617	639	763	1·554
0·03	$\bar{5}{\cdot}477$	467	567	683	1·509
0·05	$\bar{5}{\cdot}699$	369	477	581	1·457

g-Äquiv./Liter $1000\,\eta$	$\psi = \log \eta$	E. K. gegen die normale Lösung in Volt $\times 10^{-4}$			i aus der Leitfähigkeit
		beobachtet (meinen Versuch. entnommen)	berechnet aus Gleich. (2)	berechnet von Nernst	
0·1	$\bar{4}$·000	— 272	361	442	1·395
0·2	$\bar{4}$·301	190	247	302	1·343
0·3	$\bar{4}$·477	141	182	222	1·315
0·5	$\bar{4}$·699	80	104	126	1·276
1	$\bar{3}$·000	0	0	0	1·227
2	$\bar{3}$·301	+ 82	—	—	1·172
3	$\bar{3}$·477	146	—	—	1·333
4	$\bar{3}$·602	225	—	—	1·102
5	$\bar{3}$·699	293	—	—	1·077
6	$\bar{3}$·778	356	—	—	—

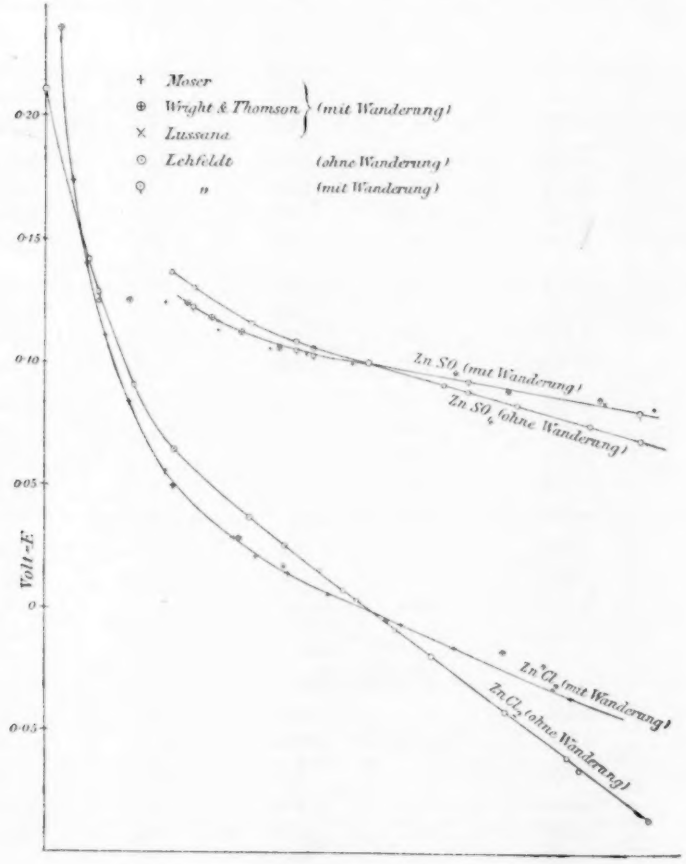


Fig. 4.

Der allgemeine Charakter der erhaltenen Resultate geht klar aus den Kurven, Fig. 4, hervor. Betrachten wir zuerst den Fall des Zinkchlorids und beginnen am unteren Ende der Kurve. Es sollte für beliebig grosse Verdünnungen die durch Nernsts Gleichung:

$$E = \frac{3RT}{2\varepsilon} {}^{e}\log \frac{C_2}{C_1} = 2{\cdot}3026 \times \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{\varepsilon} (\psi_2 - \psi_1)$$

gegebene Beziehung bestehen, d. h. graphisch eine gerade Linie mit einem Neigungswinkel $\frac{dE}{d\psi} = 87$ Millivolt für die Einheit des Unterschiedes beim gewöhnlichen Logarithmus. Da aber die Dissociation des Salzes auch für sehr verdünnte Lösungen unvollständig ist, gelangt der gerade Teil der Kurve nicht in das Gebiet des Messbaren. Die Unterschiede der elektromotorischen Kräfte sind die in der Tabelle angeführten, wie sie nach Gleichung (2) berechnet wurden. Sie betragen von $^1/_{10000}$-normal ($\psi = \overline{7}$) zu $^1/_{1000}$-normal ($\psi = \overline{6}$) 84 Millivolt, von $^1/_{1000}$-normal ($\psi = \overline{6}$) zu $^1/_{100}$-normal ($\psi = \overline{5}$) 80 Millivolt, von $^1/_{100}$- zu $^1/_{10}$-normal ($\psi = \overline{5}$ zu $\psi = \overline{4}$) 72 Millivolt, d. h. die Kurve krümmt sich nach oben. Die Versuchszahlen stimmen in dem Gebiete von $^1/_{100}$- bis $^1/_{10}$-normal genügend mit den berechneten überein. Dieses zeigt — wie es zu erwarten war —, dass die Abweichungen gegen die mit Hilfe der logarithmischen Formel berechneten Zahlen von der unvollständigen Dissociation des Salzes herrühren und ein Aufgeben des Boyleschen Gesetzes wie es für die Lösungen angenommen wird, daher nicht erforderlich machen[1]). Von diesem Punkte ab aber geht die Kurve, anstatt wegen der unvollständigen Dissociation abwärts weiter zu laufen, durch einen

[1]) Goodwins Messungen, die sich über das Gebiet $\psi = \overline{6}$ bis $\psi = \overline{4}$ strecken, — um Platz zu sparen, sind sie nicht in das Diagramm aufgenommen — stimmen genügend gut mit den meinigen überein, wo sich die Kurve in Gegenden grösserer Verdünnung begiebt. Goodwin verglich seine Beobachtungen mit Ergebnissen, die ihm folgende Formel von Nernst lieferte:

$$E = \frac{RT}{r\varepsilon} \log \frac{\gamma_2 C_2}{\gamma_1 C_1},$$

worin γ den Dissociationsgrad darstellt. Diese Formel ist ganz anders als die oben auf thermodynamischem Wege gefundene und, wie ich glaube, falsch. Leider giebt es kein Mittel, zwischen ihnen zu entscheiden, denn für grosse Verdünnungen ergeben sie Werte, die nicht weit voneinander liegen, und die experimentellen Zahlen liegen dazwischen, während bei grösseren Konzentrationen beide Formeln unter der Nichtgültigkeit des Boyleschen Gesetzes leiden. Es soll jedoch bemerkt werden, dass starke Lösungen von Zinksulfat und Zinkchlorid ein Maximum der Leitfähigkeit (und daher wahrscheinlich auch in der Ionenkonzentration), und dass Nernsts Formel die konzentrierte Lösung anodisch gegenüber der verdünnten machen könnte, was nicht der Fall ist.

Wendepunkt und dann ganz scharf aufwärts, wodurch sich zeigt, dass die Wirkung der Abweichung von den Gasgesetzen die Wirkung der unvollständigen Dissociation stark überwiegt. Während für das Gebiet $^1/_{10}$-normal bis normal ($\psi = \bar{4}$ bis $\psi = \bar{3}$) und normal bis zehnfach normal ($\psi = \bar{3}$ bis $\psi = \bar{2}$) die unter Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes berechneten Werte der Differenzen 59 und 34 Millivolt sind, betragen die beobachteten Werte 75 und 102 Millivolt.

Statt eines bestimmten Wendepunktes zeigt die Kurve eine lange Strecke, die praktisch gerade ist. In dieser Gegend kann der osmotische Druck sehr einfach berechnet werden; denn dann können wir setzen:

$$E = -a\psi + b = -a\,{}^{10}\log V + b.$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{dE}{d\psi} = -a, \qquad \frac{dE}{dV} = -\frac{a}{V.{}^{e}\log 10}.$$

Aus Gleichung (3) aber ist für eine Kette ohne Wanderung:

$$r\varepsilon E = \int V dP,$$

woraus:

$$r\varepsilon \frac{dE}{dV} = V\frac{dP}{dV}$$

und:

$$\frac{dP}{dV} = -r\varepsilon \frac{a}{V^2.{}^{e}\log 10}$$

folgt, was:

$$P = r\varepsilon \frac{a}{V.{}^{e}\log 10} + \text{konst.} \qquad (7)$$

ergiebt.

Die Konstante hierin ist klein, da der gerade Teil der Kurve sich in Gebiete erstreckt, wo die Abweichung vom Boyleschen Gesetze vernachlässigt werden kann. Es folgt daraus, dass wir angenähert setzen können:

$$P = \frac{r\varepsilon a}{V\,{}^{e}\log 10},$$

und ferner, dass die gemeinsame Wirkung der veränderlichen Dissociation und der endlichen Konzentration der Lösung dem Verhalten eines idealen Gases ähnlich wird.

Mit Hilfe des Wertes 0·0747 Volt für $\psi = \bar{4}$ gegen $\psi = \bar{3}$ erhalten wir:

$$\frac{r\varepsilon a}{{}^{e}\log 10} = \frac{193080 \times 0{\cdot}0747}{2{\cdot}3026} = 6264 \text{ Joule.}$$

Dagegen ergiebt sich für eine undissociierte Lösung, die dem Boyleschen Gesetze gehorcht, bei 20°:

$$PV = RT = 8{\cdot}316 \times 293 = 2437 \text{ Joule};$$

das Verhältnis ist: $\frac{6264}{2437} = 2{\cdot}73.$

Hingegen beträgt van't Hoffs Faktor, aus der elektrolytischen Leitfähigkeit berechnet, 2·45 für die $^1/_{10}$-normale und 1·97 für die normale Lösung; daraus ergiebt sich der osmotische Druck im ersteren Falle um 11 %, im letzteren um 38 % höher als der auf Grund der Gültigkeit der Gasgesetze berechnete.

Die Kurve für Zinksulfat zeigt denselben allgemeinen Verlauf, unterscheidet sich aber in gewissen Beziehungen. Ich konnte mit Quecksilberketten von stark unter $^1/_{10}$-normalen Konzentrationen keine Zahlen erhalten. Goodwin kämpfte mit derselben Schwierigkeit und schrieb sie einer sekundären Reaktion des Merkurosulfats zu. Ich neige dazu, sie auf die merkliche Löslichkeit dieses Salzes zu schieben, welche die Herstellung einer idealen depolarisierenden Elektrode verhindert (vergl. Goodwins Abhandlung über Thalliumchlorür, loc. cit.). Jedenfalls bleibt die Schwierigkeit bestehen; wenn es aber erlaubt ist, Goodwins Messungen mit Bleisulfat als Depolarisator neben die meinigen zu stellen, wie in Fig. 4 geschehen ist, so zeigt sich, dass die Kurve sich rechts scharf nach unten wendet, wie es sein soll, da für die Grenzverdünnung der Wert von $\frac{dE}{d\psi}$ gleich 0·058 Volt für die Einheit des Unterschiedes des gewöhnlichen Logarithmus sein soll ($^2/_3$ des Wertes für das Chlorid, da hier nur zwei Ionen vorhanden sind), während in dem geraden Teile der Kurve $\frac{dE}{d\psi}$ den abnorm kleinen Wert 0·0272 Volt hat. Wegen dieser scharfen Krümmung kann hier die Integrationskonstante (Gleichung 7) nicht vernachlässigt werden, und eine angenäherte Berechnung wie im vorigen Abschnitte lässt sich hier nicht ausführen.

Die wenigen Messungen, die ich mit Konzentrationsketten des gewöhnlichen Typus angestellt habe, dienten als Probe auf die Richtigkeit der vorhergehenden Versuchsergebnisse von Moser, Wright, Thomson und Lussana. Dazu genügen sie; aber ich halte jetzt die Messungen nicht für genau genug, dass sie eine Berechnung der Hittorfschen Überführungszahlen auf diesem Weg zulassen könnten. Es kann aus der Kurve ersehen werden, dass x für Zinkchlorid wächst von ungefähr 0·6 in verdünnter Lösung auf mehr als die Einheit in konzentrierter Lösung, was mit den Resultaten der Versuche über Wanderung im Einklang steht. Aber ehe man die Werte im einzelnen berechnen kann, wird es nötig sein, das Versuchsmaterial auszudehnen und theoretisch die stufenweise Dissociation in Betracht zu ziehen, die ohne Zweifel bei diesem Salz vorhanden ist.

VIII. Berechnung des osmotischen Druckes.

Zur Berechnung des osmotischen Druckes dient uns die Gleichung:

$$r\varepsilon E = \int V dP.$$

Daraus ergiebt sich:

$$r\varepsilon \frac{dE}{dV} = V \frac{dP}{dV},$$

und also:

$$P = r\varepsilon \int \frac{1}{V} \cdot \frac{dE}{dV} dV.$$

Dieses Integral wurde nach einer Methode, die in der früheren[1]) „Bemerkung über die graphische Behandlung u. s. w." beschrieben wurde, graphisch ausgewertet, nachdem sie zuerst folgendermassen umgeformt worden war:

$$P = r\varepsilon [EC] - r\varepsilon \int E dC,$$

worin $C = \frac{1}{V}$ die Konzentration bedeutet. Es wurde angenommen, dass für eine $^1/_{100}$-normale Lösung der osmotische Druck nach dem Boyleschen Gesetze aus der Konzentration und dem Dissociationsgrade auf Grund der Messung der Leitfähigkeit berechnet werden könne, d. h. dass:

$$P = RTiC.$$

Für Zinkchlorid ist $i = 2{\cdot}728$, für Zinksulfat $i = 1{\cdot}627$ nach Kohlrausch. C ist 10^{-2} g-Äquivalent/Liter. Daraus berechnet sich:

$$P = 83157 \times 293 \times 2{\cdot}728 \times 10^{-2}$$
$$= 0{\cdot}658 \text{ Atm. } (10^6 \text{ Dyne/qcm}) \text{ für Zinkchlorid und}$$
$$P = 83157 \times 293 \times 1{\cdot}627 \times 10^{-2}$$
$$= 0{\cdot}396 \text{ Atm. für Zinksulfat.}$$

Die Druckdifferenzen zwischen den $^1/_{100}$-normalen und den konzentrierteren Lösungen wurde sodann mit dem Planimeter gemessen; die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen verzeichnet.

Zinkchlorid.

g-Äquivalent/Liter	Osmotischer Druck P (Atm.)	PV	$\frac{PV}{i}$
0·01	0·658	65·8	24·12
0·1	6·63	66·3	27·1
1	63·7	63·7	32·3
2	123·6	61·8	37·1
3	193	64·3	42·0
4	270	67·5	—
6	446	74·3	—
8	660	82·5	—
10	1006	100·6	—
12	1475	122·9	—

[1]) Seite 96 dieses Bandes.

g-Äquivalent/Liter	Osmotischer Druck P (Atm.)	PV	$\frac{PV}{i}$
14	2029	144·8	—
16	2670	166·9	—
18	3396	188·5	—
20	4207	210·3	—

Die Zahlen der Reihe PV sehen zu Anfang unregelmässig aus; ich glaube aber nicht, dass darin Versuchsfehler zum Ausdrucke kommen, sondern ich meine, dass es Schwankungen sind, die durch die vereinigte Wirkung der abnehmenden Dissociation des Salzes und der wachsenden Abweichung vom Boyleschen Gesetze entstehen. Diese Komplikation kann teilweise dadurch vermieden werden, dass man den Quotienten $\frac{PV}{i}$ benutzt, worin i aus der Leitfähigkeit bestimmt wird. Zweifellos sind die so berechneten Werte für den van't Hoffschen Faktor i etwas unsicher, aber sie liegen wahrscheinlich den wirklichen Zahlen nahe genug, dass sie unmittelbar dazu dienen können, den Charakter der Abweichungen von den Gasgesetzen zur Darstellung zu bringen. Unter der Annahme, dass die i-Werte richtig seien, müssten die Quotienten $\frac{PV}{i}$ in dem Umfange konstant sein, als die Gasgesetze gelten. Die Tabelle zeigt, dass schon für eine $^1/_{10}$-normale Lösung, mit einem Drucke von sieben Atmosphären, die Abweichung ausgesprochen ist. Sie ist ungefähr so gross wie die beim Schwefeldioxyd oder Ammoniak, aber nach der entgegengesetzten Seite. Eine grosse Abweichung muss wegen der Grösse der gelösten Molekeln, wenn aus keinem anderen Grunde, erwartet werden.

Zinksulfat.

g-Äquivalent/Liter	Osmotischer Druck P (Atm.)	PV	$\frac{PV}{i}$
0·01	0·396	39·6	24·12
0·1	3·34	33·4	23·9
1	24·0	24·0	19·6
2	47·7	23·8	20·3
3	83·5	27·8	24·5
4	137	34·2	31·0
5	196	39·2	36·4
6	263	43·8	—

Man wird ersehen, dass zwischen dem Verhalten des Zinkchlorids und dem des Zinksulfats ein ausgeprägter Unterschied besteht. Bei dem letzteren zeigen die Werte sowohl für PV als auch für $\frac{PV}{i}$ ein deutliches Minimum; das Sulfat folgt also derselben Regel wie die gewöhn-

lichen Gase, die erst nach der Seite der geringeren Elastizität abweichen, darauf ein vollkommenes Gas abgeben, um schliesslich, wenn das spezifische Volum sehr klein geworden ist, nach der anderen Seite zu gehen.

IX. Zusammenfassung.

Es wurde in den vorangehenden Seiten für eine Konzentrationskette, mit oder ohne Wanderung, mittels eines thermodynamischen Kreisprozesses ein Ausdruck für die elektromotorische Kraft dieser Kette entwickelt, der sowohl auf konzentrierte wie auf verdünnte Lösungen anwendbar ist. Er wurde zuerst unter der Annahme der Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes und unter Benutzung des aus der Leitfähigkeit berechneten Dissociationsgrades des Salzes gegeben, dann aber ohne diese Annahme, in allgemeinerer Form. Aus der Formel geht hervor, dass die elektromotorische Kraft einer Kette vom gesamten osmotischen Drucke des Salzes und nicht von dem des Metallions allein abhängt.

Ferner wurden Versuche beschrieben, und zwar wurden sowohl ältere umgerechnet als auch neue angestellt, wobei Konzentrationsketten von $ZnCl_2$ und $ZnSO_4$ gemessen wurden; die Ergebnisse wurden in Kurven und Tabellen wiedergegeben.

Schliesslich wurden aus den erhaltenen Zahlen die osmotischen Drucke dieser Salze in ihren Lösungen bis nahe zur Sättigung berechnet und auf die Ähnlichkeit im Verhalten dieser Drucke und der Drucke stark komprimierter Gase hingewiesen.

East London, Technical College, Juni 1900.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper.

Von

L. Bruner und **St. Tołłoczko.**

Vorgetragen in der IX. Versammlung polnischer Naturforscher und Ärzte zu Krakau am 24. Juni 1900).

(Mit 1 Figur im Text.)

1. Ausgangspunkt. — 2. Versuchsmethode. — 3. Versuchsmaterial. — 4. Besprechung der Resultate. — 5. Schlussfolgerungen.

1. Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper sind in letzter Zeit, so weit uns bekannt, nur von A. Noyes und W. Whitney angestellt worden[1]). Die Versuche der genannten Autoren sind mit Bleichlorid und Benzoësäure ausgeführt, und zwar in der Weise, dass sie Stäbe von unbekannter und variierender Oberfläche aus diesen Substanzen formten, diese in Flaschen von ca. 100 ccm Inhalt einsetzten und die Flaschen im Thermostaten rotieren liessen. Nach bekannten Intervallen wurde die Drehung unterbrochen, die Flasche entleert und der Inhalt der Lösung massanalytisch bestimmt. Aus den Versuchen hat sich ergeben, dass die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges nach dem logarithmischen Gesetze erfolgt, gemäss der Differentialformel:

$$\frac{dx}{dt} = K\,(C - x),$$

[1]) Diese Zeitschrift **23**, 639 (1897). In der älteren Litteratur sind nur noch zwei diesbezügliche von Noyes und Whitney ausser Acht gelassene Aufsätze zu erwähnen: de Heens (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (23) **3**, 136. 1892) und C. E. Carbonellis (Atti di Soc. Lig. di Sc. Nat. 3). De Heen hat zwar richtig erkannt, dass die Lösungsgeschwindigkeit proportional der Konzentrationsdifferenz erfolgt, doch ist seine Versuchsmethode ebenso wie das Zahlenmaterial und die Berechnung desselben viel zu mangelhaft, um als genügender Beweis für den ausgesprochenen Satz gelten zu können. Die Beziehung der Lösungsgeschwindigkeit zur Diffusionsgeschwindigkeit hat er auch gänzlich übersehen. Die anderen Gesetzmässigkeiten, die er gefunden zu haben glaubt, sind erheblichen Bedenken wohl unterworfen. Die vorläufige Mitteilung Carbonellis ist uns nur in widersprechenden Referaten zugänglich gewesen, so dass eine Besprechung derselben ausbleiben muss.

wo K eine Konstante, C die Konzentration der gesättigten Lösung, x die der Lösung zur Zeit t bedeutet. Die Auflösungsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ ist also der Differenz der Konzentration der gesättigten und der Konzentration der jeweiligen Lösung proportional.

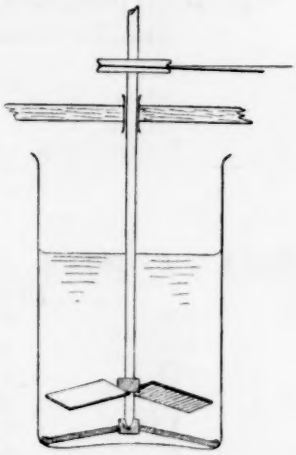
Diese Gestalt der Formel ist gleich der, die den Diffusionsvorgang beherrscht, und sie ist auch von Noyes und Whitney aufgestellt worden in der Annahme, der Lösungsvorgang sei im Grunde ein Diffusionsvorgang, indem der feste Stoff „stets mit einer unendlich dünnen Schicht von ihrer gesättigten Lösung umgeben ist". Für diese Annahme sind, wie wir hoffen, in unseren unten ausgeführten Versuchen einige weitere Beweise zugefügt.

Wenn aber der Auflösungsvorgang im Grunde ein Diffusionsvorgang ist, so soll dann die Konstante K obiger Differentialgleichung implicite die Oberfläche des auflösenden Körpers enthalten. Die genannten Autoren haben aber versäumt, sie in die Rechnung zu tragen, d. h. die Berechnung auf die Einheit der Oberfläche zu beziehen und auf diese Weise die Diffusionskonstante D zu ermitteln. Sie geben nur Zahlen, die für einen und denselben Stoff je nach der Grösse der Oberfläche verschieden ausfallen und demgemäss keine Vergleichung gestatten. Auch ist bei ihrer Methode die Oberfläche der Stäbe praktisch unmessbar. Der Temperatureinfluss wurde auch von den Autoren nicht untersucht.

2. Zur Ausarbeitung dieses Gegenstandes veranlasste uns die Hoffnung, für den Lösungsvorgang die auf die Einheit der Oberfläche bezogenen Geschwindigkeitskoëffizienten ermitteln zu können, die als spezifische charakteristische Konstanten für die Wechselwirkung zwischen dem zu lösenden festen Stoffe und dem Lösungsmittel angesehen werden könnten. Es war deshalb eine andere Versuchsanordnung als die von Noyes zu treffen, da sie einerseits keine Berechnung der wirkenden Oberfläche gestattet und andererseits unbequem erscheint, weil sie für jedes Zeitintervall einen besonderen Versuch in Anspruch nimmt. Wir blieben bei folgender Anordnung stehen.

Die zu untersuchenden Substanzen — wir wählten ziemlich schwer lösliche Stoffe, um das sonst unvermeidliche Einätzen der Oberfläche zu vermeiden — wurden geschmolzen, auf Porzellantiegeldeckel von ca. 5 cm Durchmesser aufgegossen und die Oberfläche durch Auflegen einer Glasplatte zur glatten Erstarrung gebracht. Nach einiger Übung gelang es uns leicht, ganz kreisförmige und absolut glatte Oberflächen auf den Tiegeldeckel so zu erzeugen. Auch haben wir in einigen Versuchsreihen die Platten in anderer Form hergestellt, indem wir die geschmolzenen

Stoffe auf viel grössere Tiegeldeckel — die dann zweckmässig mit einer Spur Vaseline zu bestreichen sind — aufgegossen. Aus den so gewonnenen grösseren Stücken wurden auf dem Glaspapier rechtwinklige Platten von ca. 3·5 × 2·0 cm abgeschliffen, die sich dann leicht auf mikroskopische Objektgläser mit Canadabalsam befestigen liessen. Die Platten von Gips sind durch Spalten eines reinen Gipskrystalles hergestellt und mittels Glaspapier auf reguläre Form gebracht. Das Messen der Platten geschah mit einem feinen, mit Teilung in $^1/_2$ mm versehenen Lineal. Die Tiegeldeckel, resp. die Objektgläser sind auf den Flügeln eines Rührers (siehe Fig.) befestigt worden. Der Rührer besass vier Flügel und war in einem Becherglase, Cylinder von 1·5 Liter Inhalt, mit 1 Liter H_2O gefüllt eingestellt, wo man ihn vermittelst eines Luftmotors in rasche Drehung (200—300 Umdrehungen in der Minute) versetzen könnte. Das Becherglas befand sich in einem metallenen grösseren Wasserbade, in Art des Thermostaten, dessen Temperatur auf der gewünschten Höhe (in den meisten Fällen 25·0°) in üblicher Weise eingehalten wurde.



Zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit wurden in passenden Zeitintervallen Proben aus dem Becherglase herauspipettiert, indem wir uns durch Vorversuche überzeugt haben, dass die zu gleicher Zeit in verschiedenen Punkten der Lösung herauspipettierten Proben von gleicher Konzentration sind. So ist z. B. bei einem Versuch mit Benzoësäure die Konzentration gefunden worden: in der Nähe der Axe 2·92 ccm, in der Nähe des Glases — 2·90 ccm der Massflüssigkeit; bei einem Versuche mit Phenylessigsäure entsprechend 6·95 und 7·00 ccm. Die Differenzen übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler. Die von uns angewandte Drehungsgeschwindigkeit reichte also aus, um die Konzentrationsverschiedenheiten im Inneren der Lösung aufzuheben. Die Analyse ist für die untersuchten organischen Säuren durch Titration mit Barytwasser; für Gips durch Fällen mit Oxalsäure und Titrierung des durch Schwefelsäure zersetzten Niederschlages mit Permanganat, für Acetanilid durch direktes Abdampfen ausgeführt worden.

3. Wir lassen jetzt das Versuchsmaterial folgen.

In den unten angeführten Tafeln sind:

unter F die Gesamtoberfläche der Platten,
„ C die Konzentration der gesättigten Lösung,
„ x die Konzentration der Lösung für die Zeit t,
„ t die Zeit in Stunden,
„ D die Geschwindigkeitskonstante pro 1 qcm Oberfläche, berechnach der Formel:

$$D = \frac{1}{F.t} \cdot \log \frac{C}{C-x}.$$

t	x	$C-x$	D

Tabelle 1.

Benzoësäure.

Temp. 25°. $F = 26{\cdot}8$ qcm. $C = 12{\cdot}86$ ccm einer $0{\cdot}518$. $^1/_{10}$-norm. $Ba(OH)_2$-Lösung pro 25 ccm gesättigter Lösung.

0·25	0·87	11·99	0·00454
0·50	1·60	11·26	0·00431
0·75	2·32	10·54	0·00431
1	2·91	9·95	0·00417
1·5	4·30	8·56	0·00439
2	5·30	7·56	0·00431
2·5	6·20	6·66	0·00427
3	7·25	5·61	0·00448
3·25	7·52	5·34	0·00438
5·5	10·23	2,63	0·00471
		im Mittel	0·00439

Tabelle 2.

Phenylessigsäure.

Temp. 25°. $F = 30{\cdot}2$ qcm. $C = 61{\cdot}8$ ccm einer $0{\cdot}518$. $^1/_{10}$-norm. $Ba(OH)_2$-Lösung pro 25 ccm gesättigter Lösung.

0·417	7·00	54·80	0·00413
0·583	9·80	52·00	0·00424
0·75	12·70	49·10	0·00441
1	16·55	45·25	0·00447
1·25	20·50	41·30	0·00463
1·75	27·05	34·75	0·00473
2·50	33·95	27·85	0·00457
2·75	35·70	26·10	0·00451
		Mittel	0·00446

Tabelle 3.

Phenylpropionsäure.

Temp. 25°. $F = 30{\cdot}3$ qcm. $C = 24{\cdot}35$ ccm einer $0{\cdot}518$. $^1/_{10}$-norm. $Ba(OH)_2$-Lösung pro 25 ccm gesättigter Lösung.

0·25	1·86	22·49	0·00455
0·33	2·50	21·85	0·00466

t	x	$C-x$	D
0·50	3·55	20·80	0·00451
0·667	4·60	19·75	0·00451
0·83	5·65	18·70	0·00454
1·083	7·15	17·20	0·00460
1·583	9·55	14·80	0·00450
1·75	10·15	14·20	0·00442
2	11·30	13·05	0·00447
2·5	12·93	11·42	0·00434
3	14·65	9·70	0·00440
			Mittel 0·00450

Tabelle 4.

Acetanilid.

Temp. 25°. $F = 29{\cdot}7$ qcm. $C = 0{\cdot}1267$ g Acetanilid in 25 ccm gesättigter Lösung entsprechend einem Gehalte im Liter 5·068 g.

0·5	0·0190	0·1077	0·00475
1	0·0428	0·0839	0·00601
1·5	0·0567	0·0700	0·00578
2·5	0·0672	0·0595	0·00442
3·0	0·0814	0·0453	0·00502
			Mittel 0·00520

Die Platten von Acetanilid werden sehr unregelmässig von Wasser angegriffen: an einigen Stellen wird der feste Stoff stark aufgelöst, während andere intakt bleiben. Dies mag wohl von der ganz bedeutenden Grösse (4—5 mm) der sich während des Erstarrens bildenden Krystalle herrühren. Die für Acetanilid erhaltenen Zahlen sind daher als erste Orientierungszahlen anzusehen.

Tabelle 5.

Gips.

Temp. 25°. $F = 27{\cdot}7$ qcm. $C = 33{\cdot}95$ ccm $KMnO_4$
(1 ccm $KMnO_4 = 0{\cdot}00195$ $CaSO_4.2H_2O$)[1] pro 25 ccm gesättigter Lösung.

0·5	2·70	31·25	0·00260
0·75	3·50	30·45	0·00227
1·0	4·51	29·44	0·00258
1·5	6·20	27·75	0·00211
2·0	7·90	26·05	0·00208

[1]) Die Löslichkeit des Gipses ergiebt sich daraus zu 2·650 g im Liter, d. h. ein Teil $CaSO_4.2H_2O$ auf 377 H_2O. Diese Zahl stimmt mit den Marignacschen Bestimmungen vollkommen überein. Auch Prof. Pawlewski (Privatmitteilung) hat sich von der absoluten Richtigkeit der Marignacschen Zahlen überzeugt. Alle übrigen Angaben, die leider ohne jede Auslese in den Handbüchern (v. Dammer) wiedergegeben werden, sind als unrichtig zu betrachten.

t	x	$C-x$	D
2·5	9·40	24·55	0·00203
4·083	15·80	18·15	0·00241
4·5	17·05	16·90	0·00243
5·0	18·50	15·45	0·00247
5·75	20·10	13·85	0·00244
7·0	20·90	13·05	0·00218
		im Mittel	0·00233

Um den Einfluss der Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit festzustellen, haben wir bei 35·0° Versuche mit Benzoësäure und Gips angestellt.

Tabelle 6.

Benzoësäure.

Temp. 35·0°. $F = 27·0$ qcm. $C = 14·98$ ccm einer 0·518. $^1/_{10}$-norm. $Ba(OH)_2$-Lösung pro 20 ccm gesättigter Lösung.

0·333	2·39	12·59	0·00834
0·50	3·48	11·50	0·00850
0·667	4·17	10·81	0·00787
0·833	4·82	10·16	0·00749
1	5·48	9·50	0·00733
1·25	6·75	8·23	0·00770
1·5	7·83	7·15	0·00788
2	9·46	5·52	0·00803
3	11·90	3·08	0·00849
4	13·10	1·88	0·00835
		im Mittel	0·00800

Tabelle 7.

Gips.

Temp. 35·0°. $F = 27·7$ qcm. $C = 33·32$ ccm $KMnO_4$ pro 25 ccm gesättigter Lösung.

0·5	3·82	30·0	0·00329
0·75	5·15	28·17	0·00351
1·0	6·55	26·77	0·00343
1·5	9·47	23·85	0·00349
2	12·30	21·02	0·00361
2·5	14·85	18·47	0·00372
		im Mittel	0·00351

4. Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, lassen sich die Versuchsergebnisse — wie schon von Noyes und Whitney hervorgehoben — durch die logarithmische Formel genügend darstellen: die auf 1 qcm berechneten Geschwindigkeitskoëffizienten zeigen eine Konstanz, die bei derartigen Versuchen wohl nicht besser sein kann. Nun ist die Frage zu beantworten, welche Bedeutung der gewonnenen Konstanten beizu-

legen ist. Stellen sie spezifische Konstanten für die eigentümliche Lösungsreaktion zwischen fester Phase und der ungesättigten Lösung dar? Wir glauben, die Frage verneinend beantworten und der Annahme, die Noyes und Whitney zwar gemacht, jedoch in ihren Konsequenzen nicht verfolgt haben, beipflichten zu dürfen. Die gefundenen Konstanten sind Diffusionskoëffizienten, und unsere Anordnung ist als eine praktische und rasch arbeitende Anordnung zur Bestimmung von Diffusionskonstanten zu bezeichnen. Es werden dadurch in einem einzigen Versuch Diffusionskonstanten für sämtliche Konzentrationsdifferenzen bestimmt. Da in dem ganzen Gefässe, mit Ausnahme der an den festen Stoff angrenzenden Schicht zu jeder Zeit gleichförmige Konzentration erreicht wird, so werden die für die Berechnung lästigen komplizierten Formeln vermieden. Auch werden der Bestimmung schwer lösliche Substanzen besonders zugänglich, was nach den bisher üblichen Methoden kaum ausführbar erscheint. Da es sich hier lediglich um Diffusionskonstanten handelt, zu der Meinung zwingen uns folgende Gründe: 1. die Form des Gesetzes der Auflösungsgeschwindigkeit ist vollkommen gleich dem Gesetz der Diffusion; 2. die auf 1 qcm berechneten D-Werte zeigen eine befriedigende Konstanz, trotz sehr ausgeprägter Erosion der Platten. Man konnte leicht zusehen, dass die Platten, die vor dem Versuche vollkommen glatt und glänzend erschienen, nach beendetem Versuche matt, sogar rauh aussahen. Eine solche Veränderung bringt aber sehr bedeutende Vergrösserung der wirkenden Oberfläche mit, was jedoch in den Werten von D nicht zum Vorschein kam. Dies wird nur dann verständlich, wenn an der Grenze Fest-Lösung sich eine dünne Schicht gesättigter Lösung bildet. Somit ist es während des Drehens, in Berührung mit der Flüssigkeit nicht der zu lösende Stoff, sondern eine aus gesättiger Lösung bestehende adhärierende Schicht, und für die Diffusionsgeschwindigkeit (Auflösungsgeschwindigkeit) sind somit nur die quadratischen Dimensionen der Oberfläche, nicht ihre mikroskopische Beschaffenheit von Belang; 3. ein direkter Vergleich der von uns ermittelten Diffusionskoëffizienten mit den auf anderem Wege erhaltenen muss unterbleiben wegen Mangel an Vergleichsmaterial. Werden jedoch die Diffusionskoëffizienten für die drei homologen Säuren auf Tage als Zeiteinheit umgerechnet (C_6H_5COOH $D_{25^0} = 0{\cdot}106$; $C_6H_5CH_2COOH$ $D_{25^0} = 0{\cdot}107$; $C_6H_5CH_2CH.COOH$ $D_{25^0} = 0{\cdot}108$) und mit den Werten, die Voigtländer[1]) für die ersten homologen Säuren der Fettreihe erhalten hat, verglichen, so sieht man, dass

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 334 (1889).

die Zahlen von gleicher Grössenordnung sind, obgleich nicht unbedeutend kleiner, entsprechend den viel grösseren Molekulargewichten; 4. die Diffusionskoëffizienten werden durch Temperaturerhöhung, wie wohl bekannt, bedeutend vergrössert, was auch in unseren oben mitgeteilten Versuchen zum Vorschein kommt.

5. Die Resultate unserer Versuche lassen sich kurz zusammenfassen:

I. Die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper hängt lediglich von ihrer Diffusionsgeschwindigkeit ab. Die messbare Realisierung der Wechselwirkung fester Stoff-ungesättigter Lösung erscheint unmöglich. Unserer Anschauung nach bildet sich vielmehr momentan — in Analogie mit der Verdampfung — eine adhärierende Schicht gesättigter Lösung, was den auftretenden enormen Reibungswiderständen wohl zuzuschreiben ist. Die realisierte Wechselwirkung besteht vielmehr aus der Wirkung zwischen festem Stoff, gesättigter Lösung und ungesättigter Lösung.

II. Es wird zur Bestimmung von Diffusionskonstanten eine neue Methode angegeben, die besonders für schwer lösliche Stoffe Anwendung finden kann.

Die Versuche werden fortgesetzt, und zwar mit natürlichen, wohl ausgebildeten Krystallen (Kochsalz, Sylvin, Alaun).

Krakau, II. Chemisches Laboratorium der Jagellonischen Universität.
Juli 1900.

Über Elektroden-Potentiale.

Von

N. T. M. Wilsmore.

(Mit 8 Figuren im Text.)

In neuerer Zeit ist durch die Fortschritte der Elektrochemie, und insbesondere durch die Entwickelung der Theorie der galvanischen Zelle von Nernst[1]), eine neue Reihe von physikalisch-chemischen Grössen hervorgetreten, die für die Elemente und ionenliefernden Atomkomplexe höchst charakteristisch sind. Nach Nernst werden dieselben „elektrolytische Lösungstensionen" genannt.

Trotz der Wichtigkeit dieser Grössen aber sind sie bis jetzt mit nur mangelhafter Genauigkeit bestimmt worden, obwohl zahlreiche zuverlässige Messungen der elektromotorischen Kraft verschiedener galvanischer Kombinationen bereits vorhanden sind. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Nernst habe ich daher die Aufgabe unternommen, die Lösungstensionen (oder vielmehr die diesen proportionalen, unten zu besprechenden „elektrolytischen Potentiale") aus den Angaben, die sich schon in der Litteratur befinden, zu berechnen, eventuell Lücken durch eigene Messungen auszufüllen, und widersprechende Beobachtungen zu kontrollieren. Nebenbei habe ich auch einige sogenannte Normalelektroden auf die Konstanz, Reproduzierbarkeit u. s. w. untersucht[2]).

Erster Abschnitt.

Elektrolytisches Potential.

Die E. K. der meisten galvanischen Ketten ist bekanntlich durch die Gleichung:

$$E = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + \varphi - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}$$

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 129 (1889); Beilage zu Wied. Ann. **58** (1896); Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547 (1897).

[2]) Frühere Zusammenstellungen: Nernst, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1557 (1897). — Bodländer, Diese Zeitschr. **27**, 57 (1898).

gegeben, in welcher P_1 und P_2 die Lösungstensionen der ionenliefernden Elektroden, p_1 und p_2 die Konzentration der entsprechenden Ionen in den Lösungen, in welchen die Elektroden eintauchen, n_1 und n_2 die Wertigkeiten derselben, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und φ die etwaige Berührungsspannung zwischen den beiden Lösungen bedeuten.

Alle galvanischen Ketten, die wir hier besprechen werden, lassen sich in zwei Haupttypen verteilen — des Kalomel-(Helmholtzschen) oder einflüssigen und des Daniellschen oder zweiflüssigen Elements. Dem ersten Typus sind auch die Gasketten zuzuschreiben, während Kombinationen, welche die sogenannte Ostwaldsche Normalkalomelelektrode enthalten, wie z. B. diejenigen, die in den Abhandlungen von Neumann[1]) beschrieben sind, sich an den zweiten anschliessen. In Ketten nach dem Kalomeltypus kommt die Grösse φ, da sich nur eine Lösung zwischen den Elektroden befindet, nicht vor; und in den meisten Daniellschen Elementen, wo bloss neutrale und insbesondere, wo auch ähnlich zusammengesetzte Salze vorhanden sind, ist sie sehr klein und braucht nicht in Rechnung gezogen zu werden. In anderen Fällen aber, wo Elektrolyte, deren Ionen sehr verschiedene Beweglichkeiten besitzen (Säuren und Basen), zugegen sind, muss φ nach der Nernst-Planckschen Formel[2]) berechnet, oder durch den Kunstgriff von Nernst, indem man beide Elektroden mit demselben indifferenten Elektrolyten im Überschuss beschickt, beseitigt werden. Die Gleichung für die Spannung der Kette wird nun, wenn die von den Elektroden kommenden Ionen entweder alle positiv oder alle negativ sind, einfach:

$$E = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2.$$

Wenn aber die eine Elektrode positive und die andere negative Ionen liefert, bekommen wir:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}.$$

Die gesamte E. K. der Kette ist die Summe oder Differenz der beiden an den zwei Elektroden entwickelten elektromotorischen Kräfte. Für jede Elektrode ist die Spannung:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

oder:

$$\frac{RT}{n} \ln P = \varepsilon + \frac{RT}{n} \ln p.$$

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894). [2]) Wied. Ann. **40**, 561 (1890).

Es ist nun die ganze Grösse $\frac{RT}{n} \ln P$, mit welcher wir hier besonders zu thun haben, und die wir bestimmen wollen: für unsere Zwecke ist es ganz einerlei, ob P einem wirklichen Drucke entspricht oder bloss eine Integrationskonstante ist. Diese für jedes Element höchst charakteristische Grösse wollen wir im folgenden als „elektrolytisches Potential" bezeichnen (abgekürzt E. P.).

Aus der Formel sehen wir, dass wir die Druckeinheit beliebig wählen dürfen; und der Bequemlichkeit halber wollen wir daher denjenigen Druck nehmen, welcher sich auf eine Normalkonzentration (eine Grammmolekel, resp. Grammion pro Liter) bezieht, nämlich 23·90 Atmosphären bei 18°. Offenbar bei dieser Ionenkonzentration ist dann:

$$\frac{RT}{n} \ln P = \varepsilon.$$

Wenn wir die Resultate in Volts[1]) haben wollen, so beträgt R 0·861 $\times 10^{-4}$, T bei Zimmertemperatur 291, und, damit wir mit dekadischen Logarithmen rechnen können, müssen wir mit 2·302 multiplizieren. So erhalten wir:

$$\frac{0{\cdot}0577}{n} \log^{10} P = \varepsilon$$

für das E. P. irgend einer Elektrode gegen eine Normallösung ihres Ions.

Könnten wir die Spannung ε für irgend eine einzelne Elektrode messen, so wäre es ganz leicht, die elektrolytischen Potentiale aller anderen Elektroden zu bekommen. Wir hätten bloss Elemente aufzubauen, in denen wir die erste mit allen anderen der Reihe nach kombinierten; und von den elektromotorischen Kräften dieser Elemente, nötigenfalls auf Normalionkonzentration umgerechnet, müssten wir dann nur das E. P. der ersten Elektrode abziehen, um alle anderen absolut zu erhalten. Leider sind wir, ausser der ziemlich bedenklichen Berechnung der Spannung zwischen Quecksilber und seinen Salzen aus der Lippmannschen Kapillaritätserscheinung, bis jetzt in keinem Falle im stande, dieses zu thun. In allen galvanischen Ketten sind mindestens zwei Elektroden vorhanden. Deshalb hat Nernst[2]) vorgeschlagen, das E. P. des Wasserstoffs bei atmosphärischem Druck zum Nullpunkt anzunehmen, und alle anderen hierauf zu beziehen. Im folgenden wird gemäss diesem Vorschlage verfahren. Leider aber ist eine direkte Messung gegen Wasserstoff bei den meisten Elementen (ausser Quecksilber und anderen „edlen" Metallen, sowie Elementen, die negative Ionen

[1]) Siehe Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.) S. 664.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1557 (1897).

liefern) nicht mit hinreichender Genauigkeit durchzuführen. Wasserzersetzende Metalle zeigen gegen saure Lösungen immer eine zu niedrige Spannung. Dieser Umstand ist wohl teilweise Konzentrationsänderungen in der Nähe der Elektrode zuzuschreiben; aber wegen eines unten (Seite 327) zu erwähnenden Phänomens kann derselbe dadurch meines Erachtens nicht vollständig erklärt werden.

Ferner in Ketten der Zusammensetzung:

$$H_2 \mid HX \mid MX \mid M$$

treten Spannungen an der Berührungsstelle $HX \mid MX$ hervor, die, falls verschiedenartige Ionen vorhanden, nicht zu berechnen sind. Auch wenn man, wie oben erwähnt, einen indifferenten Elektrolyten im Überschuss hinzufügt, um diese Berührungsspannung zu beseitigen, wird die Berechnung der Ionenkonzentrationen schwierig und unsicher. Diese Schwierigkeit habe ich in einem so einfachen Fall gefunden, wie ihn die Berechnung des Dissociationsgrades von Salzsäure in Gegenwart von Chlorkalium darstellt (s. w. u.).

Glücklicherweise aber ist die E. K. der Kalomel- und anderen Quecksilberelektroden in Bezug auf Wasserstoff mit einer gewissen Genauigkeit festzusetzen, und mit dieser kann man fast alle Metalle in „neutraler" Lösung ihrer Salze direkt vergleichen. Nach Coggeshall[1]) ist die Kalomelelektrode, wenn man besondere Massregeln trifft, auf $< 0{\cdot}001$ Volt konstant, und die Zuverlässigkeit der Elektrode Quecksilber: Merkurosulfat ist durch die Clark- und Westonzellen bewiesen. Ferner zur Kontrolle können die Metalle paarweise gegen einander gemessen werden.

Experimenteller Teil.

In diesem Abschnitte will ich nur die Versuche besprechen, die ich gemacht habe, um Quecksilber mit Wasserstoffelektroden direkt zu vergleichen. Solche Messungen sind zwar schon von Neumann[2]) und von Smale[3]) veröffentlicht worden; aber in ihren Anordnungen treten beträchtliche Berührungsspannungen auf; und daher wurde es für wünschenswert gehalten, zur Kontrolle Elemente aufzubauen, in welchen solche Spannungen durch den oben erwähnten Kunstgriff von Nernst vermieden werden könnten. Auch schien es ratsam, Gefässe für die Gaselektroden zu konstruieren, in denen man das Gas dauernd durchleiten könnte.

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 62 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894). [3]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894).

Sechs Platinelektroden mit je im ganzen 18 bis 20 qcm Oberfläche wurden nach den Vorschriften von Neumann[1]) und von Smale[2]) hergestellt. Jedes Stück Blech wurde an einen Platindraht angeschweisst und letzterer an einen längeren Kupferdraht angeschmolzen. Ein etwa 20 cm langes Glasrohr wurde dann über den Draht gezogen und mit dem Platin durch Schmelzglas verbunden. Das häufig gebrauchte Verbinden des Kupfers mit dem Platin durch Quecksilber ist nicht zu empfehlen, da ein kleiner Sprung im Schmelzglas Verunreinigung des Elektrolyten leicht verursachen kann. Das Platinblech wurde spiralförmig umgebogen, damit es leicht in das Elektrodengefäss hineinpasste (Fig. 1). Die Elektroden wurden im Gebläse ausgeglüht und in Kalilauge, Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser der Reihe nach ausgekocht. Vier davon wurden nach dem Verfahren von Lummer und Kurlbaum[3]), die anderen zwei mit reiner „Platinchloridlösung", die ein paar Tropfen freier Salzsäure enthielt, platiniert[4]). Darnach wurden alle mit Wasser gut ausgekocht, als Kathoden zum Elektrolysieren von verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gebraucht, um Chlor zu reduzieren, und wieder mit Wasser mehrere Stunden ausgekocht. Die ersten vier Elektroden wurden auch in verdünnter Salpetersäure gekocht, um etwaige Spuren von Blei zu entfernen. Solche Elektroden in etwa norm.-Schwefelsäure und mit Wasserstoff beladen, zeigen gegen einander eine Spannung von höchstens ein paar Zehntausendstel Volt und oft nur ein paar Hunderttausendstel.

Fig. 1.

Die Form des Elektrodengefässes verdanke ich grösstenteils Herrn Dr. Dolezalek[5]). Aus der nachstehenden Fig. 2 ist dieselbe ersichtlich.

Alle Messungen fanden in einem Ostwaldschen Thermostaten statt. Das Elektrodengefäss A war etwa 20 cm hoch und 1·5 cm breit und war, wie gezeichnet, mit drei Ansatzröhren versehen. Durch das Rohr B und den Heber C konnte es mit dem kleinen Gefäss D und dadurch mit irgend einer anderen Elektrode verbunden werden. Das Röhrchen

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

[3]) Verhandl. der Physik. Gesellsch. Juni 1895.

[4]) Da nach Mond, Ramsay and Shields (Proc. Roy. Soc. 58, 242. 1895; 62, 50. 1897) Gasabsorption und -reaktionen in Platinschwarz schnell vor sich gehen, wurden die Elektroden mit einer dicken Schicht von Platinmohr überzogen, indem das Platinieren ein bis zwei Stunden dauerte (mit etwa 0·15 Ampère). (Vgl. Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 357 (1898)).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 533 (1899).

E wurde mit fest gepresstem, mit dem betreffenden Elektrolyten getränktem Löschpapier verstopft. Nach jeder Reihe von Versuchen wurde es abgenommen, ausgespült und mit frischem Löschpapier wieder gefüllt.

Nur ungefähr die Hälfte des Platinblechs tauchte in den Elektrolyten ein.

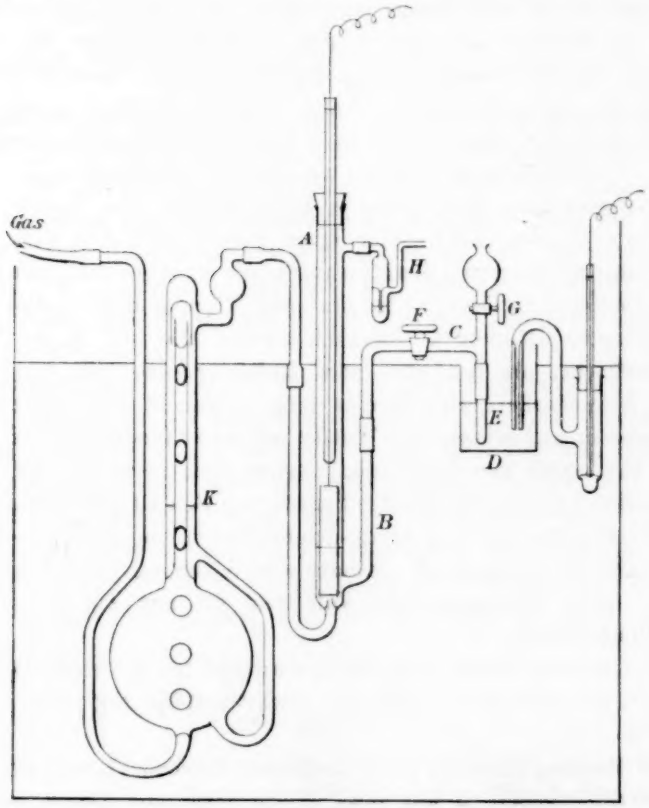


Fig. 2.

Um Verdampfung des Elektrolyten in *A* durch den Gasstrom zu vermeiden, wurde ein Richardsonscher[1]) Gas-Waschapparat *K*, welcher mit derselben Lösung gefüllt, und bei gleicher Temperatur gehalten wurde, vorgeschaltet. Das kleine Fläschchen *H* diente als Luftverschluss. Mittels der Hähne *F* und *G* konnte man den Heber bequem füllen, resp. ausspülen, ohne den Elektrolyten in *A* zu stören, oder Luft einzulassen. Solch eine Elektrodenvorrichtung konnte wochenlang im Gang bleiben.

[1]) Journ. Chem. Soc. **65**, 469 (1894).

Für Quecksilber und andere metallische Elektroden bin ich nach vielen Versuchen schliesslich auf die folgenden Formen (Fig. 3) gekommen. Die Form *A* ist für feste Metalle angemessen, während *B* sich für Quecksilber und Amalgame eignet[1]). *A* lässt sich bis auf den Gummipfropfen in das Wasser des Thermostaten eintauchen, und *B* noch tiefer. Die Zellen haben einen Durchmesser von 15 bis 17 mm und eine Höhe von 7—8 cm. Das Seitenrohr endigt in einem Kapillarrohr von etwa 1·2—1·3 mm Kaliber. Man kann das Kapillarrohr nach einem Versuch leicht reinigen, indem man den Heber unter der Wasserleitung bespült und abtrocknet und durch Druck auf den Gummipfropfen einen Tropfen des Elektrolyten auspresst. Man beachte, dass die Lösung in *C* schwerer ist als der Elektrolyt in der Zelle; sonst entstehen Konvektionsströme im Kapillarrohr, welche die Reinheit des Elektrolyten beeinträchtigen können.

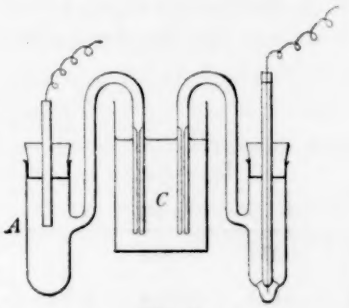


Fig. 3.

Alle Messungen wurden nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode ausgeführt. Als Stromzeiger diente ein d'Arsonvalsches-Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit bei 1 m Skalenabstand von 10^{-9} Amp., und als Normalelemente zwei Westons, die, mit einem von der Reichsanstalt geaichten Clarkelement verglichen, den Normalwert von 1·0186 Volt bei 15° zeigten (Clark = 1·433 Volt).

Wegen Verdunstung des Wassers im Thermostaten war der Arbeitsraum immer mehr oder minder feucht; und, um gute Isolation zu erzielen, habe ich Thermostaten, Arbeitstisch und andere Apparate auf Ölisolatoren stellen müssen.

Die Messungen fanden teilweise bei Zimmertemperatur, aber meistens bei 25° statt.

Zur Prüfung der Versuchsanordnung habe ich zuerst die Knallgaskette untersucht. Der Wasserstoff wurde aus käuflichem „reinem" Zink und reiner verdünnter Salzsäure dargestellt, und mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewaschen. Der Sauerstoff wurde teilweise durch Erhitzen von Kaliumpermanganat erhalten, teilweise aus einer Bombe genommen, deren Inhalt aus ungefähr 92% Sauerstoff und 8% Stickstoff bestand. Um Ozon zu entfernen, wurde das Gas mit Kaliumjodidlösung gewaschen.

[1]) Für Kalomelelektroden eignen sich diese Elektrodengefässe wegen Störung der Quecksilberoberfläche nicht (vergl. Coggeshall, loc. cit.).

In einer oder zwei Stunden nach dem Aufstellen zeigte die Kette immer den von Smale und anderen schon bestimmten Wert von 1·075 Volt; aber nach längerer Zeit trat eine eigentümliche Erscheinung auf, die, so viel ich weiss, noch nicht beobachtet worden ist — die E. K. der Kette stieg bis auf einen Maximalwert von etwa 1·119 Volt an, wie aus der nachstehenden Tabelle I zu ersehen ist.

Tabelle 1.

E. M. K. der Knallgaskette.

Tage	I.		II.		III.		IV.	V.
	$H:O$	$H:Hg$	$H:O$	$H:Hg$	$H:O$	$H:Hg$	$H:O$	$H:O$
0	1·076	0·6955	—	—	1·075	0·6959	0·976	1·0650
1	—	—	—	—	—	—	0·980	—
2	1·109	0·6955	1·100	0·6951	1·107	0·6957	0·987	1·1076
3	1·115	0·6953	1·110	0·6950	1·112	0·6956		1·1102
4	1·118	0·6953	1·107	0·6951	1·114	0·6956		1·1100
5			1·119	0·6951	—	—		1·1103
6			—	—	1·117	0·6952		
7			1·118	0·6950	1·117	0·6951		
8			1·120	0·6956	—	—		
10					1·120	0·6952		
11					1·119	0·6957		
13					1·121	0·6956		
14					1·117	0·6951		
16					1·119	0·6950		
17					1·118	0·6955		

Die Zahlen unter I und II beziehen sich auf dasselbe Paar Gaselektroden, die unter III und IV auf ein anderes; aber beide Paare wurden nach dem Verfahren von Lummer und Kurlbaum[1]) platiniert und mit Normal-Schwefelsäure beschickt. Die Zahlen in Spalte V sind mit Elektroden, die ohne Zusatz von Blei platiniert wurden, und sich in Normal-Natronlauge befanden, ermittelt worden. $H:Hg$ ist eine Abkürzung für „Elemente der Zusammensetzung $H_2 \mid H_2SO_4\,{}^1/_1 \mid H_2SO_4\,{}^1/_1 + Hg_2SO_4 \mid Hg$."

Elektroden der Form $Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4aq$ sind selbst nach Monaten sehr konstant (vergl. Tab. 3) und zeigen die Empfindlichkeit gegen Erschütterung, welche Coggeshall[2]) bei der Kalomelelektrode konstatiert hat, nicht.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass sich die Sauerstoff- und nicht die Wasserstoffelektroden ändern. Ferner wurden diese von Zeit zu Zeit mit anderen frisch hergestellten Wasserstoffelektroden verglichen und Differenzen von höchstens ein paar Zehntausendstel Volt gefunden. Die

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

Konstanz der Wasserstoffelektrode in alkalischer Lösung wurde ebenfalls hierdurch bewiesen.

In dem Gefäss der Sauerstoffelektrode habe ich immer nach drei oder vier Tagen Wasserstoffsuperoxyd nachweisen können; aber in der Nähe der Wasserstoffelektrode war diese Substanz, wie erwartet, nicht zu finden; jedoch bewirkte Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd[1]) (0·2 normal) zu der Sauerstoffelektrode eine Verminderung der E. K. (Spalte IV).

Jedesmal brauchte man nur die Sauerstoffelektrode mit frischer Säure, bezw. frischem Alkali zu beschicken, um wieder nach ein paar Stunden den „Normalwert" von 1·075—1·080 zu bekommen.

Leider bin ich noch nicht im stande gewesen, in dieses interessante Phänomen weiter einzugehen, aber späterhin hoffe ich, die Gelegenheit zu finden.

Die verwendete Schwefelsäure war frei von Metallen und oxydierenden oder reduzierenden Substanzen. Die Reinheit des Quecksilberoxydulsulfats liess sich dadurch konstatieren, dass Clark- und Westonelemente, in welchen es verwendet wurde, die richtigen Spannungen ergaben. Das Quecksilber wurde auf folgende Weise gereinigt. Käufliches Quecksilber wurde zuerst mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali geschüttelt und mehrere Male durch einen Salpetersäurereiniger strömen gelassen. Nach Abtrocknen wurde es eine Woche lang in einem langen Rohre einem Luftstrom unterworfen; und dann wieder durch die Salpetersäure gehen gelassen. Endlich wurde es im Vakuum destilliert.

„Chemisch reines" Quecksilber, von Kahlbaum bezogen, zeigte in Schwefelsäureelektroden genau dieselben Spannungen als das meinige; hingegen in Kalomelelektroden, mit neutraler Chlorkaliumlösung beschickt, ergab sich ein Unterschied von ein paar Zehntausendstel Volt.

Wasserstoffelektroden in Normal- oder Zweinormal-Schwefelsäure haben sich als ausgezeichnet konstant erwiesen. In 10—15 Minuten nach Aufstellen wird unter mässigem Gasstrom die richtige Spannung erreicht. Tabelle 2 enthält Beispiele von zwei verschiedenen Elektroden:

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	Unterschiede vom Normalwert	
	I.	II.
5	— 0·0036	— 0·0009
10	— 0·0001	— 0·0005
15	± 0·0	± 0·0
20	+ 0·0001	

[1]) Vergl. Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 374 (1898).

Mit verdünnterer Säure ($^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-norm.) ist die Konstanz der Elektroden weniger vollkommen.

Es möge die nachfolgende Tabelle 3, in welche auch Messungen mit Kalomelelektroden eingetragen sind, die Vergleichung zwischen Wasserstoff- und Quecksilberelektroden wiedergeben.

Tabelle 3.

	Element	Mittlere Spannung	Anzahl Beobacht.	Mittlerer Fehler einer Messung	Mittlerer Fehler des Mittelwerts
a.	$H_2 \mid H_2S^2/_4O_1 \mid H_2SO_4{}^2/_1 + Hg_2SO_4 \mid Hg$	0·6750	4		
	dasselbe nach drei Monaten	0·676			
b.	$H_2 \mid H_2SO_4{}^2/_1 \mid H_2SO_4{}^1/_1 + Hg_2SO_4 \mid Hg$	9·6917	4		
	dasselbe nach drei Monaten	0·692			
c.	$H_2 \mid H_2SO_4{}^1/_1 \mid H_2SO_4{}^2/_1 + Hg_2SO_4 \mid Hg$	0·6785	8	± 0·0005	± 0·0003
	dasselbe nach drei Monaten	0·679			
d.	$H_2 \mid H_2SO_4{}^1/_1 \mid H_2SO_4{}^1/_1 + Hg_2SO_4 \mid Hg$	0·6953	27	± 0·0003	± 0·0001
e.	$H_2 \mid H_2SO_4{}^1/_1 \mid H_2SO_4{}^1/_{10} + Hg_2SO_4 \mid Hg$	0·7066	28	± 0·0008	± 0·0002
f.	$H_2 \mid H_2SO_4{}^1/_1 \mid H_2SO_4{}^1/_{100} + Hg_2SO_4 \mid Hg$	0·7148	12	± 0·0009	± 0·0003
g.	$H_2 \mid H_2SO_4{}^1/_1 \mid KCl^1/_1 + Hg_2Cl_2 \mid Hg$	0·3276	4		± 0·0003
h.	$H_2 \mid H_2SO_4{}^1/_1 \mid KCl^1/_2 + Hg_2Cl_2 \mid Hg$	0·3516	12	± 0·0011	± 0·0003
i.	$H_2 \mid H_2SO_4{}^1/_{10} \mid KCl^1/_2 + Hg_2Cl_2 \mid Hg$	0·3834	8	± 0·0019	± 0·0007
k.	$H_2 \mid KCl^1/_2 + HCl^1/_{100} \mid KCl^1/_2 + Hg_2Cl_2 \mid Hg$	0·4180	16	± 0·0010	± 0·0003
l.	$H_2 \mid KCl^1/_2 + HCl^1/_{50} \mid KCl^1/_2 + Hg_2Cl_2 \mid Hg$	0·4070	25	± 0·0012	± 0·0003

Alle Messungen in dieser Tabelle fanden bei 25° statt. In jedem Falle wurden verschiedene Wasserstoff- und Quecksilberelektroden gegen einander gemessen. Die Bemerkung „nach drei Monaten" bezieht sich natürlich bloss auf die betreffenden Quecksilberelektroden.

Für die Kalomelelektroden wurde käufliches „reines" Kalomel genommen. Vor dem Gebrauch wurde es mit destilliertem Wasser gut gewaschen, und mit Quecksilber gerieben.

Salzsäure und Chlorkalium wurden auf Reinheit, besonders auf Schwermetalle geprüft.

Die Versuchsfehler bei Elementen K und C liegen unterhalb der Grenzen, die Coggeshall[1]) für die Kalomelelektrode allein gefunden hat.

Potentiale der Kalomelelektroden.

Aus den Ketten g bis l Tabelle 3 und ähnlichen lässt sich das Potential der Kalomelelektrode durch die Gleichung:

$$E = RT \ln \frac{P_H}{p_H} + \varphi + x$$

berechnen; oder wenn man $P_H = 1$[2]) setzt:

[1]) Loc. cit. [2]) Vergl. Seite 293.

$$x = E + RT \ln p_H - \varphi,$$

wo E die gemessene E. K., p_H die Konzentration der Wasserstoffionen, φ die Berührungsspannung zwischen den Elektrolyten, und x den gesuchten Wert bedeuten. Elektroden mit $^1/_2$-norm. Chlorkalium müssen offenbar eine numerisch grössere E. K. besitzen als diejenigen, welche Normalchlorkalium enthalten (beob. 0·0159, ber. 0·0165 Volt). Von Messungen mit den ersten muss man daher rund 0·016 Volt abziehen, um sie auf die Normalelektrode zu reduzieren.

In der Berechnung von φ an der Stelle $H_2SO_4 \mid KCl$ habe ich nach Smale[1]) angenommen, dass H_2SO_4 sich wie eine einbasische Säure verhält, was, wenigstens für etwa Normalsäure, wahrscheinlich annähernd richtig ist. Was die Elemente k und l, Tabelle 3, betrifft, so ist, da das Massenwirkungsgesetz auf starke Elektrolyte nicht anwendbar ist, der Dissociationsgrad der Salzsäure in Gegenwart von Chlorkalium etwas zweifelhaft. Ich habe das Potential der Normalkalomelelektrode aus der E. K. der Elemente k und l nach drei verschiedenen Annahmen berechnet, a. dass die Dissociation der Salzsäure durch Gegenwart von Chlorkalium nicht beeinflusst wird; b. dass der Dissociationsgrad der Salzsäure gleich demjenigen des $^1/_2$-norm. Chlorkaliums ist, und c. dass er gleich demjenigen von $^1/_2$-norm. Salzsäure zu setzen ist. Die Resultate sind folgende:

Berechnungsannahme	E. K. der Normalkalomelelektrode	
	aus k	aus l
a.	0·283	0·289
b.	0·277	0·284
c.	0·280	0·286

In keinem Falle ist die Übereinstimmung besonders glänzend; jedoch habe ich der Annahme c. den Vorzug gegeben, weil die so erhaltenen Werte am besten mit denen von anderen Beobachtern passen und auch ein Mittel zwischen a. und b. bilden.

Smale hat unter anderen die Kette:

$$H_2 \mid HCl\, n \mid HCl\, {}^1/_1 + Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

gemessen. Da HCl etwas mehr dissociiert ist als KCl, so muss die Elektrode $Hg \mid Hg_2Cl_2 + HCl\, {}^1/_1$ eine E. K. um 0·001 Volt numerisch kleiner haben als die der Normalelektrode.

Angaben über die Spannung der letzteren von Smale, von Neumann und von mir sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengebracht, aus welcher sich als Mittelwert ergiebt:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 + KCl\, {}^1/_1 = -0{\cdot}283 \pm 0{\cdot}001 \text{ Volt.}$$

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894).

Tabelle 4.

Potential der Normalkalomelelektrode.

Art des Elements	Beobachter	Konzentrationen: Säuren	Konzentrationen: $[H^{\cdot}]$	Klemmspannung	Korrektionen: $RT \ln p_H$	Korrektionen: Kontakt-Potential	Gebrauchte Hg-Elektrode	Normal-Elektrode
I.	*Smale*	1·0	0·78	0·289	— 0·006	+ 0·0	0·283	0·284
	„	0·1	0·091	0·307	— 0·060	+ 0·035	0·282	0·283
	„	0·01	0·0096	0·329	— 0·116	+ 0·072	0·285	0·286
	„	0·001	0·00098	0·344	— 0·173	+ 0·110	0·281	0·282
II.	*Smale*	2·0	1·32	0·299	+ 0·007	— 0·032		0·274
	„	1·0	0·78	0·317	— 0·006	— 0·027		0·284
	„	0·1	0·091	0·352	— 0·060	— 0·011		0·281
	„	0·01	0·0096	0·391	— 0·116	— 0·003		0·272
	Neumann	1·0	0·78	0·311	— 0·006	— 0·027		0·278
III.	*Wilsmore*	0·01	0·0085	0·418	— 0·122	—	0·296	0·280
	„	0·02	0·017	0·407	— 0·105	—	0·302	0·286
IV.	*Smale*	1·0	0·51	0·321	— 0·017	— 0·022		0·282
	„	0·1	0·058	0·363	— 0·071	— 0·008		0·284
	Neumann	1·0	0·51	0·322	— 0·017	— 0·022		0·283
	Wilsmore	1·0	0·51	0·328	— 0·017	— 0·022		0·289
V.	*Wilsmore*	1·0	0·51	0·352	— 0·017	— 0·027	0·308	0·292
	„	0·1	0·058	0·383	— 0·071	— 0·011	0·301	0·285
							Mittelwert	— 0·283
								± 0·001

Zusammensetzung der Elemente:

I. $H_2 \mid HCl\, n \mid HCl^1/_1 + Hg_2Cl_2 \mid Hg.$
II. $H_2 \mid HCl\, n \mid KCl^1/_1 + Hg_2Cl_2 \mid Hg.$
III. $H_2 \mid HCl\, n + kCl^1/_2 \mid KCl^{\cdot}/_2 + Hg_2Cl_2 \mid Hg.$
IV. $H_2 \mid H_2SO_4\, n \mid KCl^1/_1 + Hg_2Cl_2 \mid Hg.$
V. $H_2 \mid H_2SO_4\, n \mid KCl^1/_2 + Hg_2Cl_2 \mid Hg.$

Berechnung der elektrolytischen Potentiale.

Zahlreiche Forscher haben sich mit der Messung der E. K. galvanischer Elemente beschäftigt; aber die Mehrzahl ihrer Mitteilungen, besonders derjenigen der früheren Zeit, teilweise wegen Unsicherheit der elektrischen Einheiten, teilweise wegen Mangel an Angaben über Reinheit der Metalle und Salze, Konzentration der Lösungen u. s. w. eignen sich nicht zur Berechnung der elektrolytischen Potentiale. Zu dieser Kategorie gehören unter anderen die Arbeiten von Joule[1]), Poggendorff[2]), Buff[3]), Beetz[4]), Regnault[5]), Raoult[6]), Clifton[7]) und auch die

[1]) Phil. Mag. **24,** 113 (1844). [2]) Pogg. Ann. **70,** 60 (1845).
[3]) Pogg. Ann. **73,** 497 (1848). [4]) Pogg. Ann. **90,** 42 (1853).
[5]) Ann. Chim. Phys. (3) **44,** 453 (1855); Compt. rend. **43,** 47 (1856); **64,** 611 (1867).
[6]) Ann. Chim. Phys. (3) **2,** 345 (1864).
[7]) Proc. Roy. Soc. **26,** 299 (1877).

sonst sehr umfangreiche Untersuchung über Elemente nach dem Daniellschen Typus von Streintz[1]). Eine ähnliche Arbeit von F. Braun[2]) leidet auch gewissermassen in dieser Hinsicht; aber ich habe dieselbe immerhin teilweise verwerten können. In seinen Ketten hat Braun zuweilen Schwefelsäure als Verbindungsleiter zwischen zwei Elektrolyten gebraucht; und dieses scheint einige von seinen Resultaten beeinträchtigt zu haben, da, nach der Planckschen Theorie, in besonderen Fällen die Zwischenschaltung von Elektrolyten, deren Ionen verschiedene Beweglichkeiten besitzen, einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Gesamtspannung der Kette ausüben kann. Z. B. in den zwei Systemen:

$$HCl\ 0{\cdot}01 \xrightarrow{|} KCl\ 0{\cdot}1 = 0{\cdot}024$$

$$HCl\ 0{\cdot}01 \xleftarrow{|} HCl\ 0{\cdot}1 \xrightarrow{|} KCl\ 0{\cdot}1 = -0{\cdot}011$$

$$0{\cdot}038 \qquad 0{\cdot}027$$

veranlasst das Zwischenschalten von $^1/_{10}$-norm. Salzsäure eine Umkehrung des Potentials.

Elektromotorische Messungen zwischen Metallen und Lösungen ihrer Salze, wie sie Ayrton und Perry[3]) gemacht haben, liefern ganz unbrauchbare Resultate; und auch die Beobachtungen von Rothmund[4]) mit Amalgamen im Kapillarelektrometer sind alle verhältnismässig zu niedrig ausgefallen.

In der Berechnung der E. P. habe ich von den Angaben folgender Forscher Gebrauch gemacht: Baille und Féry[5]), Behrend[6]), Braun[7]), Chrustschoff und Sitnikoff[8]), Czapski[9]), Helmholtz[10]), Jäger und Wachsmuth[11]), Jahn[12]), Kahle[13]), Küster und Crotogino[14]), Neumann[15]), Ogg[16]), Smale[17]), Streintz[18]) und Wright und Thompson[19]).

[1]) Berichte der Wiener Akademie, mathem.-naturw. Klasse (2) **77** (1878).
[2]) Wied. Ann. **16,** 562 (1882); **17,** 592 (1882).
[3]) Phil. Trans. 1880, I, 1. [4]) Diese Zeitschr. **15,** 1 (1894).
[5]) Journ. de Phys. (2) **9,** 234 (1890). [6]) Diese Zeitschr. **11,** 466 (1893).
[7]) Wied. Ann. **16,** 562 (1882); **17,** 592 (1882).
[8]) Compt. rend. **108,** 937 (1889). [9]) Wied. Ann. **21,** 209 (1884).
[10]) Sitzungsberichte der Berliner Akademie 2 (1882).
[11]) Wied. Ann. **59,** 575 (1896).
[12]) Wied. Ann. **28,** 21. 491 (1886).
[13]) Wied. Ann. **51,** 174. 203 (1894); **59,** 532 (1896).
[14]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23,** 87 (1900).
[15]) Diese Zeitschr. **14,** 193 (1894).
[16]) Diese Zeitschr. **27,** 285 (1898).
[17]) Diese Zeitschr. **14,** 577 (1894).
[18]) Sitzungsber. der Wiener Akad., math.-naturw. Klasse **103,** Abt. 2a (1894).
[19]) Phil. Mag. (5) **17,** 288 (1884); **19,** 1 u. f. (1885).

Ich glaube, die wichtigsten zutreffenden Arbeiten hier gesammelt zu haben; aber es kann wohl passiert sein, dass einige, welche nicht ausdrücklich über elektromotorische Kräfte von galvanischen Elementen handeln, fehlen.

Wenn nötig, habe ich alle Potentialangaben auf Werte, dem Clarkelement = 1·433 Volt bei 15° entsprechend, umgerechnet. Zugehörige Spannungen sind Weston = 1·019 und Daniell (mit gleichkonzentrierten Zink- und Kupfersulfaten) = 1·096 Volt.

Die oben genannten Verfasser scheinen meistens bei Zimmertemperatur (17—18°) gearbeitet zu haben. Besondere Ausnahmen bilden die Messungen von Jahn, welche bei 0° stattfanden. In diesen Fällen habe ich die Klemmspannungen nach den von Jahn gefundenen Temperaturkoëffizienten auf 18° umgerechnet.

Zur Berechnung der E. P. ist es bequemer, unsere Spannungsgleichung (S. 292) in die Form:

$$\frac{RT}{n_1} \ln P_1 - \frac{RT}{n_2} \ln P_2 = E + \frac{RT}{n_1} \ln p_1 - \frac{RT}{n_2} \ln p_2$$

zu bringen; oder, wenn $n_1 = n_2$ (was vielfach der Fall ist):

$$\frac{RT}{n} \ln \frac{P_1}{P_2} = E + \frac{RT}{n} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Zur Ermittelung der Ionenkonzentrationen habe ich mich womöglich der Leitfähigkeitstabellen in Kohlrausch und Holborns „Leitvermögen der Elektrolyte" bedient; und in Fällen, wo diese fehlen, angenommen, dass ähnliche Salze einen ähnlichen Dissociationsverlauf haben. Es ist aber gerade diese Berechnung der Ionenkonzentrationen, die die Hauptschwierigkeit bildet, worauf man stösst, wenn man die E. P. genau bekommen will. Teilweise wegen Hydrolyse (*Zn*, *Cu* u. s. w.), teilweise wegen der Bildung komplexer Ionen (*Cd*, *Pb*, u. s. w.) ist das Leitvermögen kein genaues Mass des Dissociationsgrades, und bei konzentrierten Lösungen, welche übrigens die konstantesten Elemente bilden, versagt es vollständig. Z. B. Zinksulfat und Chlorid zeigen eine maximale spezifische Leitfähigkeit bei etwa 3 bis 4-norm. Konzentration; und doch enthalten die Normalelemente noch viel konzentriertere Lösungen. Hier aber gilt die Spannungsgleichung jedenfalls nicht mehr, da das Medium anders geworden ist. Deswegen liess sich eine sonst sehr gute Arbeit von Mc Intosh über *Zn* : *Pb* und *Zn* : *Hg*-Elemente, sowie viele Messungen von Wright und Thompson gar nicht verwerten. Andererseits aber zeigen Ketten mit zu verdünnten Lösungen unregelmässige

und unkonstante Spannungen, vielleicht wegen Konzentrationsänderungen durch Oxydation u. s. w. in der Nähe der Elektroden[1]).

In Ketten nach dem Daniellschen Typus, die gleich konzentrierte Salze mit demselben Anion enthalten, und wo $n_1 = n_2$ ist, wie z. B. in den meisten von Wright und Thompson und von Braun gemessenen Elementen, muss p_1 sehr nahe gleich p_2 sein, und die Korrektion deshalb sehr klein. Die absoluten Ionenkonzentrationen sind in diesem Falle unwesentlich. Ganz anders aber ist es bei Elementen nach dem Kalomeltypus, worin die Konzentration des zweiten schwerlöslichen Elektrolyten durch die Ionenkonzentration des löslichen stark beeinflusst wird: zum Teil auch in Daniellschen Elementen mit ungleichwertigen Metallen.

Für die schwerlöslichen Salze habe ich die folgenden Löslichkeiten in reinem Wasser bei ungefähr 18° gebraucht. Dieselben sind in Molen pro Liter ausgedrückt.

Löslichkeiten.

$AgCl$	$1{\cdot}17 \times 10^{-5}$	*Kohlrausch* und *Rose*[2])
$AgBr$	$6{\cdot}7 \times 10^{-7}$	*Goodwin*[3])
AgJ	$9{\cdot}7 \times 10^{-9}$	„
Ag_2SO_4	$2{\cdot}33 \times 10^{-2}$	*Wright* und *Thompson*[4])
$AgC_2H_3O_2$	$6{\cdot}3 \times 10^{-2}$	„ „
Hg_2Cl_2	$[6{\cdot}5 \times 10^{-6}]$	*Kohlrausch* und *Rose*
„	$2{\cdot}24 \times 10^{-6}$	(*Behrend*)[5])
Hg_2SO_4	$7{\cdot}8 \times 10^{-4}$	(*Bugarszky*)[6])
„	$9{\cdot}5 \times 10^{-4}$	*Wright* und *Thompson*
$PbCl_2$	$2{\cdot}8 \times 10^{-2}$	„ „
$PbBr_2$	$2{\cdot}05 \times 10^{-2}$	„ „
PbJ_2	$1{\cdot}8 \times 10^{-3}$	*Dinot*[7])
$PbSO_4$	$1{\cdot}5 \times 10^{-4}$	*Kohlrausch* und *Rose*
$TlCl$	$1{\cdot}6 \times 10^{-2}$	*Goodwin*
Tl_2SO_4	$9{\cdot}0 \times 10^{-2}$	*Lamy*

Die Zahlen von Kohlrausch und Rose, Goodwin, Behrend und Bugarszky bedeuten nicht Gesamt-, sondern Ionenkonzentrationen. Der Wert für Kalomel von Kohlrausch und Rose ist aber vielleicht wegen Hydrolyse zu hoch.

[1]) Vergl. Warburg, Wied. Ann. **38**, 321 (1889).
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 234 (1893).
[3]) Diese Zeitschr. **13**, 577 (1894).
[4]) Loc. cit.
[5]) Loc. cit.
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 145 (1897).
[7]) Dinot, Lamy, siehe Dammer, Handbuch der anorg. Chemie.

Die Bestimmungen von Goodwin beziehen sich auf 25°. Bei 18° wären sie wahrscheinlich kleiner ausgefallen; aber die Temperaturkoëffizienten sind leider nicht mit Sicherheit bekannt.

Der Wert für Kalomel ($2{\cdot}24 \times 10^{-6}$) ist aus der E. K. der von Behrend gemessenen Kette:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 + KCl^1/_{10} \mid Hg_2N_2O_6{}^1/_{10} + HNO_3 n \mid Hg = 0{\cdot}358 \text{ Volt}$$

berechnet. In dieser wurde ein wenig Salpetersäure zu dem Merkuronitrat gesetzt, um die Bildung von basischem Salz zu verhindern; und muss, da ihre Konzentration im Vergleich zu der des Merkuronitrats nicht verschwindend klein sein konnte, eine Diffusionsspannung, der E. K. der Hauptkette entgegenwirkend, hervorgerufen haben. Die Konzentration der Salpetersäure fehlt; und diese Diffusionsspannung ist daher nicht zu berechnen; aber vielleicht geht man nicht sehr fehl, wenn man sie auf 0·010 Volt schätzt. Dann wird die E. K. der Konzentrationskette = 0·368 Volt.

Die Konzentration der Hg_2-Ionen in Zehntelnormal-Merkuronitrat lässt sich aus Leitfähigkeitsbestimmungen von Ogg[1]) zu 0·036 berechnen; und aus diesen zwei Zahlen nach dem Verfahren von Ostwald und Goodwin[2]) bekommt man die oben angegebene Löslichkeit von Kalomel, die, wie man sieht, bedeutend kleiner ist als diejenige nach Kohlrausch und Rose.

Die Löslichkeit von Merkurosulfat ist mittels einer Messung von Bugarszky berechnet worden. Bugarszky[3]) hat für die Kette:

$$Hg \mid \underset{\text{in } KNO_3{}^2/_1}{Hg_2Cl_2 + KCl^1/_{100}} \mid \underset{\text{in } KNO_3{}^2/_1}{Hg_2SO_4 + K_2SO_4{}^1/_{100}} \mid Hg$$

die E. K. 0·3015 Volt gefunden. Der daraus erhaltene Wert stimmt sehr gut mit dem von Wright und Thompson überein, besonders wenn man berücksichtigt, dass Merkurosulfat in gesättigter Lösung wahrscheinlich nicht völlig dissociiert ist; aber in der Berechnung der Spannungsdifferenzen (wie man aus Tabelle 5 unter $Zn : Hg$ und $H : Hg$ sieht) stellt er sich auffallend zu klein aus. Die Korrektion $RT \ln p_{Hg}$ ist nämlich viel zu gross, und die Messungen mit Merkurosulfat lassen sich daher zur Ermittelung des E. P. des Quecksilbers nicht verwerten.

Für die Ionenkonzentration des Bleies in gesättigter Bleichloridlösung habe ich den Wert von Herrn C. v. Ende[4]) genommen.

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 145 (1897).
[4]) Dissertation Göttingen 1899.

Man kann das E. P. von Zink, bezw. anderen Metallen, aus Kalomelelementen und ähnlichen auf folgende Weise berechnen. Nach Nernst[1]) verhält sich ein Metall mit einem seiner schwerlöslichen Salze bedeckt gegenüber Lösungen, die das entsprechende negative Radikal enthalten, wie eine metallisch leitende Modifikation dieses Radikals — „eine in Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode". Folglich darf man diesem Radikal ein bestimmtes E. P. zuschreiben, z. B. dem Chlor im Kalomel der Kalomelelektrode. (Dieses ist aber nicht mit dem wirklichen E. P. des freien Chlors zu verwechseln.) Aus der Spannung der Normal-Kalomelelektrode ergiebt sich dieses E. P. des Chlors, wenn man die Konzentration der Chlorionen im Normalchlorkalium berücksichtigt als — 0·276 Volt. Setzt man nun diesen Wert in die Gleichung für das Zink-Kalomel-Element:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}} + RT \ln \frac{P_{Cl}}{p_{Cl}}$$

hinein, so bekommt man für das E. P. des Zinks:

$$\frac{RT}{2} \ln P_{Zn} = E - 0{\cdot}276 + \frac{RT}{2} \ln p_{Zn} + RT \ln p_{Cl}.$$

In ähnlicher Weise kann man aus dem oben erwähnten Element von Bugarszky das E. P. von SO_4 im Hg_2SO_4 berechnen. Die Gleichung dieses Elements lässt sich schreiben:

$$RT \ln \frac{p_{Cl}}{P_{Cl}} - \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{SO_4}}{P_{SO_4}} = 0{\cdot}3015,$$

woraus, da $p_{Cl} = 0{\cdot}0093$ und $p_{SO_4} = 0{\cdot}0043$ waren, sich für das E. P. von SO_4 — 0·627 Volt ergiebt. Mit Hilfe dieses Wertes kann man nun wie oben aus Elementen nach dem Typus:

$$M \mid MSO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg$$

das E. P. des Metalls M bekommen. Auf diese Weise braucht man nicht die gewissermassen unsicheren Löslichkeiten der Quecksilbersalze in Rechnung zu ziehen.

Die umfangreichsten und zuverlässigsten Untersuchungen, die uns in diesem Gebiet zur Verfügung stehen, sind die von Neumann und von Wright und Thompson. Diese Forscher haben sich grosse Mühe gegeben, mit möglichst reinen Metallen und Salzen zu arbeiten; und haben ferner den Einfluss der Beschaffenheit der Metalloberfläche ausführlich studiert. Nach Wright und Thompson beträgt die Spannung zwischen

[1]) Diese Zeitschr. 4, 129 (1889).

zwei Elektroden desselben Metalls in der Lösung eines seiner Salze höchstens ein paar Tausendstel Volt, und zwischen amalgamierten Platten nur ein paar Zehntausendstel.

Von allen Metallpaaren ist die Spannungsdifferenz *Zn* : *Cu* am besten namentlich von Wright und Thompson und von Streintz bestimmt.

In Tabelle 5 befinden sich Einzelheiten über verschiedene Ketten, die zu der Berechnung der E. P. geeignet sind. Tabelle 6 enthält die Mittelwerte der Spannungsdifferenzen, auf normale Ionenkonzentration reduziert, aller Elektrodenpaare, ausser denen mit Negativionen liefernden Elementen, die in Tabelle 5 vorkommen; und aus diesen Mittelwerten sind die E. P., welche in Tabelle 7 stehen, berechnet.

In diesem letzten Schritt aber ist die Willkür leider nicht auszuschliessen, da die Potentiale desselben Elements, aus verschiedenen Spannungsdifferenzen berechnet, in der Regel gar nicht gut mit einander übereinstimmen. Man sollte natürlich den verschiedenen Beobachtungen verschiedenes Gewicht beilegen; aber die Angaben sind grösstenteils derartig mangelhaft, dass es ganz unmöglich ist, dies streng rechnerisch zu thun. In Tabelle 5 sind allerdings ein paar „wahrscheinliche Fehler" gegeben; allein sie sind bloss aus den darin stehenden Zahlen ermittelt worden, welche durchaus nicht gleich zuverlässig sind. Die Genauigkeit der letzteren kann man aber nur rein qualitativ beurteilen.

	Zn	*Cd*	*H*	*Cu*	*Hg*
Cd	0·344				
H	0·770	0·421			
Cu	1·096	0·741	0·336		
Hg	1·516	1·168	0·748	0·423	
Ag	1·547	1·186	0·789	0·436	0·018

In der Berechnung der E. P. aus Tabelle 6 habe ich erstens die Spannungsdifferenz $Zn : H = +\,0{\cdot}770$ als das richtige Potential des Zinks angenommen. Alsdann habe ich die obige Hilfstabelle für die bestcharakterisierten Elemente, Zink, Kadmium, Wasserstoff, Kupfer, Quecksilber und Silber konstruiert, und daraus die E. P. der Metalle Kadmium, Kupfer; Quecksilber und Silber bekommen, indem ich die Differenzen $0{\cdot}770 - Zn \mid Cd$, $0{\cdot}770 - Zn \mid Cu + Cd \mid Cu$, u. s. w.; $Cd \mid H$, $Cd \mid Cu - H \mid Cu$ u. s. w. der Reihe nach aufschrieb und den Mittelwert für jedes Metall auszog[1]). Diese sechs Potentiale wurden dann wo-

[1]) Diese Mittelwertsberechnung ist auch gewissermassen willkürlich, da man nicht dasselbe Gewicht auf jede Differenz legen darf.

möglich benutzt, um durch einfache Subtraktion von den Differenzen in der Tabelle 6 die übrigen E. P. zu ermitteln.

In Tabelle 5 befinden sich auch Spannungsdifferenzen zwischen den Alkali-, bezw. Erdalkalimetallen und den Halogenen aus den Bildungswärmen der gesättigten Lösungen der betreffenden Verbindungen berechnet. Es ist hier angenommen, was aber nur annähernd richtig sein kann, dass die Wärmetönung ein direktes Mass für die E. K. ist, nämlich dass:

$$E = \frac{q}{23110}$$ [1])

ist. Ferner reichen die vorhandenen thermochemischen Daten leider nicht aus, um die Bildungswärmen dieser Salze in gesättigter Lösung genau zu ermitteln.

Thomsen[2]) hat die Bildungswärmen der festen Salze und die Lösungswärmen derselben in verdünnter Lösung gemessen; aber die Verdünnungswärmen der gesättigten Lösungen, die überdies erforderlich sind, um die Wärmetönungen dieser gesättigten Lösungen zu bekommen, ausser derjenigen des Chlorcalciums und ziemlich starker Lösungen von Chlornatrium und Chlormagnesium liegen nicht vor.

Wenn man aus der Verdünnungswärme des Chlornatriums einen Schluss ziehen darf, so scheint es, dass bei den Halogensalzen der Alkalimetalle die Verdünnungswärmen der gesättigten Lösungen sich nicht wesentlich von den Lösungswärmen unterscheiden. Ich habe daher einfach die folgenden Bildungswärmen dieser Salze in festem Zustande genommen.

	Fl	*Cl*	*Br*
K	118100	105600	95600
Na	110600	97690	86700

Die Verdünnungswärmen von Chlorcalcium und Chlormagnesium aber betragen nur etwa $^1/_7$—$^1/_8$ der Lösungswärmen; und vielleicht irrt man nicht viel, wenn man annimmt, dass bei den übrigen Halogensalzen der Erdalkalimetalle dasselbe Verhältnis besteht. Hier muss natürlich die Differenz zwischen Lösungs- und Verdünnungswärme der Bildungswärme des festen Salzes zugesetzt werden, um die der gesättigten Lösung zu bekommen. Folgende Tabelle enthält die entsprechenden Zahlen, aus den Arbeiten von Thomsen genommen:

[1]) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) 647.
[2]) Thermochem. Untersuchungen Bd. 3.

	Lösungswärme	Verdünnungswärme	Bildungswärme	
			des festen Salzes	der gesätt. Lösung
$BaCl_2$	+ 2070	+ 300?	194740?	196500?
$BaBr_2$	+ 4980	+ 800?	169960?	174100?
$SrCl_2$	+ 11140	+ 1600?	184550	194100
$SrBr_2$	+ 16100	+ 2500?	157700	171300
$CaCl_2$	+ 17410	+ 2515	169820	184700
$CaBr_2$	+ 24510	+ 3600?	140850	161800
$MgCl_2$	+ 35920	+ 4000	151010	183000

Durch Abziehen des Potentials von Chlor, bezw. Brom, Tabelle 7, von den korrigierten Spannungsdifferenzen werden die beistehenden Werte für die elektrolytischen Potentiale dieser Metalle erhalten:

	K	*Na*	*Ba*	*Sr*	*Ca*	*Mg*
aus Chlorid	3·20	2·84	2·83	2·79	2·59	2·54
aus Bromid	3·20	2·80	2·80	2·74	2·52	
Mittelwerte	3·20	2·82	2·82	2·77	2·56	2·54

Auf gleiche Weise wurden für das E. P. des Fluors die Werte ermittelt:

Aus *KFl*	— 1·97
Aus *NaFl*	— 1·95
Mittel	— 1·96

während nach Abegg und Immerwahr[1]) Meslans aus Zersetzungsspannungsversuchen gefunden hat, dass das E. P. des Fluors um etwa 0·45 Volt höher zu setzen ist als dasjenige des Chlors; also etwa — 1·87 Volt.

Sehr auffallend ist der Unterschied zwischen dem direkt gemessenen Potential des Magnesiums und dem aus der Wärmetönung berechneten. Vermutlich verhält sich dieses Metall gegen neutrale Lösungen ungefähr wie die meisten wasserzersetzenden Metalle gegen saure (Seite 294). Bei Aluminium und Mangan könnte dieses auch der Fall sein.

Erwähnt sei hier noch, dass die wasserzersetzenden Metalle Magnesium, Zink und Kadmium gegen Lösungen ihrer Nitrate gleichfalls zu niedrige Spannungen zeigen. Wahrscheinlich ist dieses auf die oxydierende Wirkung der Nitrate zurückzuführen, welche eine erhebliche Vergrösserung der Ionenkonzentration in der nächsten Nähe der Elektroden verursacht.

Bei den Aluminiumsalzlösungen kommt die Schwierigkeit hinzu, dass man von der Ionenkonzentration gar nichts weiss, nur dass sie der Analogie nach verhältnismässig klein sein muss. Das E. P. dieses Metalls ist wahr-

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 142 (1900).

scheinlich kleiner, als es in Tabelle 7 steht. Dasselbe ist auch in noch höherem Grade bei Zinn, Arsen, Wismut, Antimon, Palladium, Platin und Gold der Fall.

Zu bemerken ist, dass nach den Messungen von Wright und Thompson Aluminium zwischen Kadmium und Eisen stehen würde. Dieses Resultat kann man aber nicht annehmen: die Ursache desselben ist nicht klar. Aus der Wärmetönung von Aluminiumchlorid ergiebt sich für das E. P. etwa 0·9 Volt.

Die Potentiale von Mangan, Thallium, Kobalt und Nickel beruhen nur auf den Messungen von Neumann: scheinen aber grösstenteils besonders bei Thallium zuverlässig zu sein. Allein es ist auffallend, dass Mangan gegen Normalmangansulfat eine kleinere Spannung zeigt als gegen das Chlorid. Gerade das Gegenteil wäre zu erwarten.

Die Spannungsdifferenz $Hg:Ag$ scheint durch die Untersuchungen von Ogg besonders gut festgesetzt zu sein. Durch die von diesem Verfasser ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen der Nitrate dieser Metalle in verdünnter Salpetersäure als Lösungsmittel lassen sich die Ionenkonzentrationen mit aussergewöhnlicher Sicherheit berechnen.

Das E. P. des Jods ist wahrscheinlich kleiner als hier berechnet. Wegen der Tendenz des Jods, komplexe Ionen zu bilden, werden die J-Ionen in Jodidlösungen durch Gegenwart von freiem Jod etwas verdrängt, und vielleicht noch mehr in neutraler als in saurer Lösung. Wenigstens würde dieses den Umstand erklären, dass das Potential nach den Angaben von Küster und Crotogino numerisch grösser ist als nach der Messung von Smale. In beiden Fällen aber musss die Korrektion $RT \ln p$, aus der Leitfähigkeit von KJ, bezw. HJ berechnet, numerisch zu klein gewesen sein.

Aus dem Vorhergehenden sieht man, dass die Aufgabe, die E. P. festzusetzen, noch lange nicht vollkommen erledigt ist. In keinem Falle ist die dritte Dezimale als sicher anzunehmen, und in der Mehrzahl vielleicht auch nicht die zweite. Erstens müssen die Elemente in allen möglichen galvanischen Kombinationen unter einander verglichen werden, und zweitens muss eine sicherere Methode, als sie die elektrische Leitfähigkeit allein bietet, für die Ermittelung der Ionenkonzentrationen zur Verfügung stehen.

In Tabelle 5 bedeutet:

unter „Typus“ d Daniell; c Kalomel; o „gegen die Ostwaldsche Kalomelelektrode gemessen“; $c\,o$ „Berechnung von $M:H$ aus Elementen nach dem c-Typus mittels des E. P. von Cl, resp. SO_4 in den Quecksilbersalzen“ (Seite 307).

Tabelle 5.

Spannungsdifferenzen u. s. w.

Elektroden M_1 / M_2	Typus	Elektrolyte	Beobachter	Konzentrationen: Gesamtäquiv.	Konzentrationen: Ionen M_1	Konzentrationen: Ionen M_2	Spannungsdifferenzen: Beobachtet	Spannungsdifferenzen: auf Normalionenkonzentrationen: Korr.	Spannungsdifferenzen: auf Normalionenkonzentrationen: Mittelwerte
K : *Fl*	*c*	*KFl*		12·4	2·5?	2·5?	(5·12)	(5·17)	5·17
K : *Cl*	*c*	*KCl*		4·0	2·56	2·56	(4·57)	(4·62)	4·62
K : *Br*	*c*	*KBr*		4·6	2·8	2·8	(4·14)	(4·19)	4·19
Na : *Fl*	*c*	*NaFl*		1·06	0·75	0·75	(4·79)	(4·77)	4·77
Na : *Cl*	*c*	*NaCl*		5·44	2·00	2·00	(4·23)	(4·26)	4·26
Na : *Br*	*c*	*NaBr*		6·9	2·2	2·2	(3·75)	(3·79)	3·79
Ba : *Cl*	*c*	$BaCl_2$		3·4	0·67	1·34	(4·25)	(4·25)	4·25
Ba : *Br*	*c*	$BaBr_2$		5·8	0·97?	1·94?	(3·77)	(3·79)	3·79
Sr : *Cl*	*c*	$SrCl_2$		6·0	0·80?	1·60?	(4·20)	(4·21)	4·21
Sr : *Br*	*c*	$SrBr_2$		6·8	0·85?	1·70?	(3·71)	(3·73)	3·73
Ca : *Cl*	*c*	$CaCl_2$		10·8	0·90?	1·8?	(4·00)	(4·01)	4·01
Ca : *Br*	*c*	$CaBr_2$		10·4	0·80?	1·6?	(3·50)	(3·51)	3·51
Mg : *Cl*	*c*	$MgCl_2$		10·2	0·70?	1·4?	(3·96)	(3·96)	3·96
Mg . *Cu*	*d*	Sulfate	*W. T.*	1·0	0·13	0·12	1·810	1·812	1·812
Mg : *H*	*o*	„	*N*	1·0	0·122	(1·0)	1·516	1·490	
	o	Chloride	„	1·0	0·28	(1·0)	1·508	1·492	1·491
Mg : *Zn*	*d*	Sulfate	*W. T.*	1·11	0·13	0·12	0·712	0·713	
	d	Chloride	„	0·28	0·092	0·089	0·690	0·690	0·702
Al : *Cu*	*d*	Sulfate	„	0·56	?	0·07	0·568	?	< 0·568?
Al : *H*	*o*	„	*N*	1·0	0·03?	(1·0)	1·317	1·286?	
	o	Chloride	„	1·0	0·05?	(1·0)	1·291	1·267?	1·276?
Al : *Cd*	*d*	„	*W. T.*	0·28	?	0·052	— 0·049	?	
	d	Bromide	„	0·28	?	0·045	— 0·022	?	— 0·036?
Al : *Zn*	*d*	Sulfate	„	0·56	?	0·075	— 0·529	?	
	d	Chloride	„	0·28	?	0·089	— 0·275	?	
	d	Bromide	„	0·28	?	0·089?	— 0·292	?	— 0·365?
Mn : *H*	*o*	Sulfate	*N*	1·0	0·12	(1·0)	1·092	1·065	
	o	Chloride	„	1·0	0·26	(1·0)	1·101	1·084	1·075
Zn : *Au*	*d*	„	*B*	1·0	0·24	?	1·794	?	
	d	Chloride	*B*	0·17	0·064	?	1·820	?	> 1·780

	d	Chloride	*B*	0·17	0·064	?	1·820	?	$\geqq$ 1·780
Zn : *Pt*	*d*	„	„	1·0	0·24	?	1·433	?	$\leqq$ 1·433
Zn : *Ag*	*d*	Sulfate	*W. T.*	0·047	0·011	0·035	1·511	1·538	
	d[1])	„	*B.*	1·0	0·114	0·035	1·485	1·542	
	d[1])	„	„	0·1	0·020	0·035	1·504	1·539	
	c	Chloride	*W. T.*	0·28	0·089	$7{\cdot}7 \times 10^{-10}$	1·062	1·557	
	c	„	„	0·56	0·154	4·4 „	1·050	1·566	
	c	„	„	1·1	0·26	2·6 „	1·032	1·567	
	c	„	„	3·3	0·41	1·7 „	1·009	1·562	
	c	„	*J.*	4·4	0·43	1·6 „	0·970	1·524	
	c	„	„	2·2	0·37	1·8 „	1·013	1·562	
	c	„	„	1·1	0·26	2·7 „	1·024	1·559	
	c	„	*C.*	3·8	0·41	1·7 „	0·986	1·539	
	c	Bromide	*J.*	4·4	0·42	$5{\cdot}3 \times 10^{-13}$	0·839	1·536	
	c	„	*W. T.*	0·28	0·08?	$2{\cdot}8 \times 10^{-12}$	0·891	1·527	
	c	Jodide	„	0·28	0·07?	$7{\cdot}5 \times 10^{-16}$	0·694	**1·536**	**1·547 + 0·004**
Zn : *Hg*	*c*	Sulfate	„	3·98	0·204?	$3{\cdot}0 \times 10^{-6}$	1·447	[1·586	
	c	„	„	3·00	0·200	$3{\cdot}1 \times 10^{-5}$	1·453	1·592	
	c	„	„	0·11	0·022	$2{\cdot}8 \times 10^{-5}$	1·489	1·572	
	c	„	*C. E.*	6·22	0·22?	$2{\cdot}9 \times 10^{-6}$	1·433	1·574]	
	c	Chloride	*W. T.*	0·28	0·089	$1{\cdot}4 \times 10^{-15}$	1·104	1·503	
	c	„	„	1·1	0·26	$1{\cdot}7 \times 10^{-16}$	1·075	1·513	
	c	„	*C. S.*	1·2	0·27	1·5 „	1·078	1·519	
	c	„	*C.*	1·2	0·27	1·5 „	1·090	1·531	
	c	„	*H.*	26·7	0·53?	$4{\cdot}1 \times 10^{-17}$	1·047	**1·512**	**1·516 + 0·005**
Zn : *Cu*	*d*	Sulfate	*W. T.*	verschieden	$[Zn^{\cdot\cdot}] =$	$[Cu^{\cdot\cdot}]$	1·096	1·096	
	d	„	*J.*	1·11	„	„	1·096	1·096	
	d	„	*St.*	verschieden	„	„	1·096	**1·096**	**1·096 + 0·000**
Zn : *H*	*o*	„	*N.*	1·0	0·114	(1·0)	0·801	0·774	
	c o[2])	„	*W. T.*	0·11	0·022	„	0·862	0·766	
	c o[2])	„	„	3·0	0·200	„	0·826	0·786	
	c o[2])	„	„	4·0	0·204?	„	0·820	0·780	
	c o[2])	„	*C. E.*	6·22	0·22?	„	0·804	0·766	
	o	Chloride	*N.*	1·0	0·24	„	0·779	0·761	
	c o[3])	„	*H.*	26·7	0·53?	„	0·771	0·764	
	c o[3])	„	*W. T.*	1·1	0·26	„	0·799	0·766	
	c o[3])	„	„	0·28	0·089	„	0·828	0·755	
	c o[3])	„	*C. S.*	1·18	0·273	„	0·802	0·771	
	c o[3])	„	*C.*	1·18	0·273	„	0·814	**0·783**	**0·770 + 0·003**

Elektroden M_1 / M_2	Typus	Elektrolyte	Beobachter	Konzentrationen: Gesamtäquiv.	Konzentrationen: Ionen M_1	Konzentrationen: Ionen M_2	Spannungsdifferenzen: Beobachtet	Spannungsdifferenzen: auf Normalionenkonzentrationen: Korr.	Spannungsdifferenzen: auf Normalionenkonzentrationen: Mittelwerte
Zn : *Pb*	*c*	Sulfate	*W. T.*	0·11	0·022	$1{\cdot}04 \times 10^{-6}$	0·528	0·653	
	c	„	„	0·56	0·075	$3{\cdot}0 \times 10^{-7}$	0·511	0·667	
	c	„	„	1·1	0·12	1·8 „	0·504	0·673	
	c	„	„	2·2	0·18	1·3 „	0·493	0·670	
	d	Chloride	„	0·056	0·021	0·019	0·581	0·583	
	c	„	*B. F.*	0·15	0·051	$2{\cdot}9 \times 10^{-3}$	0·557	0·592	
	c	„	„	0·73	0·19	$2{\cdot}0 \times 10^{-4}$	0·528	0·614	
	c	„	„	1·5	0·31	$7{\cdot}8 \times 10^{-5}$	0·522	0·625	
	c	„	„	2·5	0·39	5·1 „	0·506	0·618	
	c	„	„	2·9	0·40	4·7 „	0·503	0·616	
	c	„	„	4·3	0·42	4·4 „	0·496	0·611	
	c	Jodide	*W. T.*	0·28	0·086?	$7{\cdot}5 \times 10^{-7}$	0·448	0·594	
	d	Acetate	„	0·28	0·089	0·077	0·598	**0·600**	**0·624 ± 0·009**
Zn : *Fe*	*d*	Sulfate	„	1·1	0·12	0·12	0·392	0·392	
	d	„	„	0·11	0·022	0·021	0·438	0·438	
	d	„	*B.*	1·0	0·11	0·12	0·429	0·429	
	d	Chloride	*W. T.*	0·28	0·089	0·089?	0·482	**0·482**	**0·435 ± 0·021**
Zn : *Cd*	*d*	Sulfate	„	0·11	0·022	0·021	0·356	0·356	
	d	„	„	0·28	0·045	0·043	0·356	0·356	
	d	„	„	0·56	0·075	0·072	0·355	0·356	
	d	„	„	1·1	0·124	0·12	0·354	0·355	
	d	„	„	2·2	0·18	0·17	0·353	0·353	
	d	„	*B.*	1·0	0·114	0·11	0·360	**0·361**	
	d	Chloride	„	1·0	0·24	0·11	0·330	0·340	
	d	„	*W. T.*	0·28	0·089	0·052	0·325	0·332	
	d	„	„	0·56	0·154	0·081	0·324	0·333	
	d	„	„	1·1	0·26	0·12	0·319	0·329	
	d	„	„	2·2	0·37	0·145	0·310	0·322	
	d	Jodide	„	0·28	0·086?	0·025	0·317	**0·332**	**0·344 + 0·004**
Cd : *Au*	*d*	Chloride	*B.*	1·0	0·11	?	1·472	?	**> 1·472**
Cd : *Pt*	*d*	„	„	1·0	0·11	?	1·193	?	**> 1·193**
Cd : *Ag*	*d*	Sulfate	*W. T.*	0·047	0·011	0·035	1·161	1·178	

	$Cd : Ag$	d	Sulfate	*W. T.*	0·047	0·011	0·035	1·161	1·1·8	$> 1·193$
		$d^{4)}$	Sulfate	*B.*	1·0	0·11	0·035	1·134	1·190	
		d	$CdSO_4 : AgNO_3$	„	1·0	0·11	0·58	1·190	1·176	
		d	„	„	0·1	0·019	0·082	1·146	1·159	
		c	Chloride	*W. T.*	0·28	0·043	$1·3 \times 10^{-9}$	0·748	1·224	
		c	Jodide	„	0·28	0·025	$1·9 \times 10^{-15}$	0·378	**1·181**	**1·186 ± 0·009**
	$Cd : Hg$	c	Sulfate	*W. E.*	5·32	0·19?	$3·0 \times 10^{-6}$	1·019	1·158?	
		c	Chloride	*W. T.*	0·28	0·052	$4·2 \times 10^{-15}$	0·799	**1·177**	**1·168?**
	$Cd : Cu$	d	Sulfate	„	0·11	0·021	0·021	0·740	0·740	
		d	„	„	0·28	0·043	0·042	0·740	0·741	
		d	„	„	0·56	0·072	0·070	0·741	0·741	
		d	„	„	1·1	0·117	0·118	0·742	0·742	
		d	„	„	2·2	0·173	0·18	0·743	0·744	
		d	„	*B.*	1·0	0·11	0·11	0·737	0·737	
		d	„	„	0·1	0·019	0·019	0·738	**0·738**	**0·741 ± 0·001**
	$Cd : H$	o	„	*N.*	1·0	0·108	(1·0)	0·439	0·411	
		o	Chloride	„	1·0	0·108	„	0·451	0·423	
		$co^{5)}$	„	*W. T.*	0·28	0·052	„	0·523	**0·429**	**0·421 ± 0·005**
	$Cd : Pb$	d	„	„	0·056	0·016	0·019	0·256	0·254	
		d	Bromide	„	0·037	0·011	0·016?	0·252	**0·247**	**0·250**
	$Cd : Fe$	d	Sulfate	„	1·1	0·117	0·12	0·034	0·033	
		d	„	„	0·11	0·021	0·021	0·072	0·072	
		d	„	*B.*	1·0	0·11	0·12	0·112	0·111	
		d	„	„	0·1	0·019	0·020	0·135	0·134	
		d	Chloride	*W. T.*	0·28	0·052	0·089?	0·154	0·147	
		d	Bromide	„	0·28	0·045	0·080?	0·101	**0·094**	**0·099 ± 0·017**
	$Fe : Pt$	d	$FeSO_4 : PtCl_4$	*B.*	1·0	0·12	?	1·074	?	$> 1·074$
	$Fe : Ag$	d	$FeSO_4 : AgNO_3$	„	0·1	0·02	0·082	1·074	1·088	
		c	Chloride	*W. T.*	0·28	0·089?	$8·1 \times 10^{-10}$	0·582	**1·077**	**1·082**
	$Fe : Hg$	c	„	*C.*	0·53	0·15	$5·0 \times 10^{-16}$	0·734	**1·152**	**1·152**
	$Fe : Cu$	d	Sulfate	*W. T.*	1·1	0·12	0·118	0·703	0·704	
		d	„	„	0·11	0·021	0·021	0·674	**0·674**	**0·689**
	$Fe : H$	o	„	*N.*	1·0	0·12	(1·0)	0·370	0·343	
		o	Chloride	„	1·0	0·24	„	0·364	**0·343**	**0·343**
	$Fe : Pb$	c	Sulfate	*W. T.*	1·1	0·12	$1·9 \times 10^{-7}$	0·110	0·278	
		c	„	„	0·11	0·021	$1·1 \times 10^{-6}$	0·118	**0·242**	**0·260**
	$Tl : H$	o	„	*N.*	ges.	0·18?	(1·0)	0·391	0·337	
		o	„	„	0·10	0·065	„	0·392	0·323	
		o	„	„	0·02	0·015	„	0·422	0·317	
		o	„	„	0·01	0·0083	„	0·433	0·313	

Elektroden M_1 / M_2	Typus	Elektrolyte	Beobachter	Konzentrationen: Gesamtäquiv.	Konzentrationen: Ionen M_1	Konzentrationen: Ionen M_2	Spannungsdifferenzen: Beobachtet	Spannungsdifferenzen: auf Normalionkonzentrationen: Korr.	Spannungsdifferenzen: auf Normalionkonzentrationen: Mittelwert
	o	Chlorid	*N.*	0·016	0·0146	(1·0)	0·428	0·322	
	o	„	„	0·01	0·0091	„	0·433	0·315	
	o	Nitrat	„	0·10	0·082	„	0·388	0·325	
	o	„	„	0·02	0·018	„	0·423	0·323	
	o	„	„	0·01	0·0093	„	0·433	**0·316**	**0·322 ± 0·002**
Co : H	*o*	Sulfat	„	1·0	0·11	„	0·258	0·230	
	o	Chlorid	„	1·0	0·10	„	0·262	**0·234**	**0·232**
Ni : H	*o*	Sulfat	„	1·0	0·11	„	0·255	0·227	
	o	Chlorid	„	1·0	0·10	„	0·257	**0·229**	**0·228**
Sn : H	*o*	„	„	1·0	?	„	0·192	?	**< 0·192**
Pb : Ag	*c* [6])	„	*W. T.*	0·056	0·019	$3·2 \times 10^{-9}$	0·481	0·921	
	d	Nitrat	„	0·28	0·077	0·202	0·899	0·907	
	d	„	„	1·1	0·22	0·64	0·935	0·927	
	d	„	„	2·2	0·29	1·04	0·949	0·933	
	d	„	*J.*	1·1	0·22	0·64	0·921	0·913	
	d	„	*B.*	1·0	0·15	0·58	0·937	0·927	
	d	„	„	0·1	0·029	0·082	0·907	**0·926**	**0·922 ± 0·003**
Pb : Hg	*d*	„	*W. T.*	0·28	0·077	0·077?	0·902	**0·902**	**0·902**
Pb : Cu	*d*	„	„	0·28	0·077	0·096	0·478	0·475	
	d	„	„	1·1	0·22	0·28	0·493	0·490	
	d	„	„	2·2	0·29	0·44	0·510	0·505	
	d	Acetate	„	0·28	0·077?	0·096	0·477	0·480	
	d	„	*J.*	1·1	0·22?	0·23	0·483	**0·482**	**0·486 ± 0·005**
Pb : H	*o*	Chlorid	*N.*	ges.	0·019	(1·0)	0·182	0·133	
	o	Nitrat	„	1·0	0·15	„	0·162	**0·138**	**0·136**
H : Cu	*o*	Sulfat	„	1·0	(1·0)	0·108	0·308	0·336	
	o	Nitrat	„	1·0	„	0·24	0·338	[**0·356**]	**0·336**
H : As	*o*	Chlorid	„	1·0	„	?	0·293	?	**> 0·293**
H : Bi	*o*	Sulfat	„	1·0	„	?	0·354	?	
	o	Chlorid	„	1·0	„	?	0·428	?	**> 0·391**
H : Sb	*o*	„	„	1·0	„	?	0·466	?	> 0·466
H : Hg	*o*	Sulfat	„	ges.	„	$7·8 \times 10^{-4}$	0·703	[0·793]	

	o	Chlorid	Verschiedene	ges. in $KCl^1/_1$	(1·0)	$8{\cdot}1 \times 10^{-17}$	0·283	0·748	
	o	Nitrat	*N.*	ges.	„	?	0·751	?	
	o	„	*Bd.*	0·1	„	0·062	0·706	**0·748**	**0·748**
	o	Sulfat	*N.*	ges.	„	0·035	0·697	0·786	
H : *Ag*	*o*	Nitrat	„	1·0	„	0·58	0·778	**0·792**	**0·789**
H : *Pd*	*o*	Chlorid	„	1·0	„	?	0·789	?	> **0·789**
H : *Pt*	*o*	„	„	1·0	„	?	0·863	?	>> **0·863**
H : *Au*	*o*	„	„	1·0	„	?	1·079	?	>>> **1·079**
Cu : *Pt*	*d*	$CuSO_4 : PtCl_4$	*B.*	1·0	**0·11**	?	0·442	?	> **0·442**
Cu : *Ag*	*d*	Sulfat	*W. T.*	0·047	0·0103	0·035	0·417	0·444	
	d	$CuSO_4 : AgNO_3$	*B.*	1·0	0·11	0·58	0·447	0·448	
	d	„	„	0·1	0·019	0·082	0·435	0·448	
	d	Nitrate	*W. T.*	0·28	0·096	0·20	0·422	0·433	
	d	„	„	1·1	0·28	0·64	0·443	0·438	
	d	„	„	2·2	0·44	1·04	0·439	0·421	
	d	„	*J.*	1·1	0·28	0·64	0·445	0·440	
	d	„	*B.*	1·0	0·24	0·58	0·433	0·444	
	d	Acetate	*W. T.*	0·063	0·024	0·053	0·390	**0·411**	**0·436 + 0·004**
Cu : *Hg*	*d*	Nitrate	„	0·28	0·096	0·077?	0·426	**0·423**	**0·423**
Hg : *Ag*	*d*	„	„	0·28	0·077?	0·202	0·004	0·012	
	d	„	*O.*	0·2	0·069	0·15	— 0·006	0·020	
	d	„	„	0·1	0·036	0·079	0·003	0·020	
	d	„	„	0·01	0·0043	0·0090	0·032	**0·020**	**0·018 + 0·003**
H : *Cl*	*c*	*HClaq*	*Sm.*	1·0	0·784	0·784	1·429	**1·417**	**1·417**
H : *Br*	*c*	*HBraq*	„	0·1	0·0944	0·0944	1·111	**0·993**	**0·993**
H : *J*	*c*	*HJaq*	„	1·0	0·824	0·824	0·530	0·520	
	o	*KJaq*	*K. C.*	1·0	(1·0)	0·78	0·562	[0·556]	
	o	„	„	0·5	„	0·40	0·578	[0·555]	
	o	„	„	0·25	„	0·208	0·596	[0·557]	
	o	„	„	0·063	„	0·056	0·634	[0·562]	
	o	„	„	0·0156	„	0·0144	0·674	[0·568]	**0·520**

[1]) *Zn* | $ZnSO_4$ $^1/_1$ | Ag_2SO_4 ges | *Ag*.
Zn | $ZnSO_4$ $^1/_{10}$ | Ag_2SO_4 ges | *Ag*.

[2]) Aus dem Element *M* | $MSO_4 + Hg_2SO_4$ | *Hg* mittels des elektrolytischen Potentials von SO_4 berechnet.

[3]) Aus dem Kalomelelement mittels des Potentials von Chlor in Hg_2Cl_2 berechnet.

[4]) *Cd* | $CdSO_4$ $^1/_1$ | Ag_2SO_4 ges | *Ag*

[5]) Aus dem Element *Cd* | $CdCl_2 + Hg_2Cl_2$ | *Hg* berechnet [siehe [3]]

[6]) *AgCl* in $ZnCl_2$ 0·056.

unter „Beobachter“: *B. F.* Baille und Féry; *Bd.* Behrend; *B.* Braun; *C. S.* Chrustschoff und Sitnikoff; *C. E.* Clarkelement; *C.* Czapski; *H.* Helmholtz; *J.* Jahn; *K. C.* Küster und Crotogino; *N.* Neumann; *O.* Ogg; *Sm.* Smale; *St.* Streintz: *W. E.* Westonelement; *W. T.* Wright und Thompson.

Tabelle 6.

Zusammenstellung der Mittelwerte beobachteter Spannungsdifferenzen auf Normal-Ionenkonzentration reduziert.

	Zn	*Cd*	*Fe*	*Pb*	*H*	*Cu*	*Ag*
Mg	+0·702?				+1·491?	+1·812?	
Al	−0·365?	−0·036?			+1·276?	+0·568?	
Mn					+1·075		
Zn					+0·770		
Cd	−0·344				+0·421		
Fe	−0·435	−0·099			+0·343		
Tl					+0·322		
Co					+0·232		
Ni					+0·228		
Sn					< +0·192		
Pb	−0·624	−0·250	−0·260?		+0·136		
Cu	−1·096	−0·741	−0·689	−0·486	−0·336		
As					< −0·293		
Bi					< −0·391		
Sb					< −0·466		
Hg	−1·516	−1·168	−1·152?	−0·902	−0·748	−0·423	+0·018
Ag	−1·547	−1·186	−1·082?	−0·922	−0·789	−0·436	
Pd					< −0·789		
Pt	< −1·433?	< −1·193?	< −1·074?		< −0·863	< −0·442?	
Au	< −1·780	< −1·472			< −1·079		

Tabelle 7.

Elektrolytische Potentiale.

K	(+3·20)	*H*	±0·0	*Cu*	−0·329
Na	(+2·82)			*As*	< −0·293
Ba	(+2·82)			*Bi*	< −0·391
Sr	(+2·77)			*Sb*	< −0·466
Ca	(+2·56)			*Hg*	−0·750
Mg	(+2·54)			*Ag*	−0·771
„	+1·491 ?			*Pd*	< −0·789
Al	+1·276 ?			*Pt*	< −0·863
Mn	+1·075			*Au*	< −1·079
Zn	+0·770				
Cd	+0·420				
Fe	+0·340			*Fl*	(−1·96)
Tl	+0·322			*Cl*	−1·417
Co	+0·232			*Br*	−0·993
Ni	+0·228			*J*	−0·520
Sn	< +0·192			*O*	−1·119?
Pb	+0·148				

Zweiter Abschnitt.

Potentiale einzelner Elektroden gegen verschiedene Lösungen der entsprechenden Ionen.

In diesem Abschnitte möchte ich die Potentiale einer Anzahl in der Praxis häufig vorkommenden Elektroden, teils aus eigenen Messungen, teils aus den früher besprochenen Abhandlungen berechnet, mitteilen.

Die hier gegebenen Werte setzen voraus, dass das Potential des Wasserstoffs unter atmosphärischem Druck gegen Wasserstoffionen in normaler Konzentration als Nullpunkt gewählt ist.

Experimenteller Teil.

In der Praxis ist es sehr oft wünschenswert, dass die Versuchselektrode keine fremden Ionen in den zu untersuchenden Elektrolyten zu senden im stande ist. Diese Bedingung kann durch Elektroden wohl erfüllt werden, die in ein anderes Gefäss eintauchen, welches mit dem ersten durch einen Heber verbunden wird. Hier können aber, besonders in alkalischen und sauren Elektrolyten, nicht unbedeutende Berührungsspannungen hervortreten, die unter Umständen nicht leicht zu berechnen sind. Da alle wässerigen Lösungen sowohl Wasserstoff- wie Hydroxylionen enthalten, so sollte man denken, dass Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden, d. h. unangreifbare Elektroden mit diesen Gasen beladen, wenigstens in sauren und alkalischen Lösungen, am zuverlässigsten wären. Allein die Aufstellung und Handhabung von Gaselektroden ist leider gar zu umständlich, als dass diese in der technischen Praxis Gebrauch finden könnten. Folglich habe ich nach Anregung von Herrn Prof. Nernst Luftelektroden und Elektroden elektrolytisch mit Wasserstoff beladen untersucht.

Luftelektroden sind schon von Smale[1]) gemessen worden, aber seine Angaben reichen nicht aus, um über die Konstanz der Elektrode urteilen zu können.

Meine Elektroden bestanden aus gut platiniertem Platinblech von im ganzen etwa 15 bis 20 qcm Oberfläche, die nach der früher (S. 295) beschriebenen Methode hergestellt wurden. Die gebrauchten Elektrolyte waren norm.- und zweinorm.-Schwefelsäure und norm.-Kalilauge, und die entsprechenden Elemente waren:

Luft | $H_2SO_4^{n}/_1$ | $Hg_2SO_4 + H_2SO_4^{n}/_1$ | Hg und
Luft | $KOH^{n}/_1$ | $Hg_2Cl_2 + KCl\,^1/_2$ | Hg.

[1]) Diese Zeitschr. 14, 577 (1894).

Berücksichtigt man, dass die Quecksilberelektroden die Spannungen besitzen:

$$Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4\ {}^2/_1 = -0{\cdot}674$$
$$Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4\ {}^1/_1 = -0{\cdot}679$$
$$Hg \mid Hg_2Cl_2 + KCl\ {}^1/_2 = -0{\cdot}299,$$

und dass an der Berührungsstelle $KOH\ {}^1/_1 \mid KCl\ {}^1/_2$ die nach links gerichtete E. K. 0·020 Volt herrscht, so ergeben sich für die Luftelektrode folgende Werte:

Bei 25°.

in $H_2SO_4\ {}^2/_1$	in $H_2SO_4\ {}^1/_1$	in $KOH\ {}^1/_1$
— 1·026	— 1·029	— 0·179
— 1·048	— 1·029	— 0·199
— 1·046	— 1·045	— 0·195
— 1·045	— 1·044	— 0·197
— 1·062	— 1·041	— 0·201
— 1·055	— 1·036	— 0·243
— 1·057	— 1·036	— 0·220
— 1·056	— 1·051	— 0·207
— 1·083	— 1·046	— 0·214
— 1·070	— 1·039	— 0·227
— 1·087	— 1·037	— 0·215
— 1·068	— 1·057	
— 1·043	— 1·052	
— 1·061		
— 1·058 ± 0·004	— 1·042 ± 0·002	— 0·209 ± 0·005
Mittlerer Fehler für eine Messung:		
± 0·016	± 0·009	± 0·016

Nur ungefähr ein Drittel der Elektrode befand sich in dem Elektrolyten. Die Spannung wurde sofort nach dem Eintauchen bestimmt: bei längerem Stehen nimmt sie um einige Hundertstel Volt ab, wie im folgenden Beispiel (in $H_2SO_4\ {}^1/_1$):

Gleich nach dem Eintauchen	— 1·061
Nach einem Tage	— 1·012
Nach zwei Tagen	— 1·013

Aus den obigen Zahlen sieht man, dass die Luftelektrode nur für sehr annähernde Messungen verwendbar ist.

Die Versuche mit polarisierten Platinspitzen wurden in Normalschwefelsäure ausgeführt. Es möge die folgende Fig. 4 die Versuchsanordnung veranschaulichen. Die polarisierende E. K. wurde mittels der Batterie E_1 und Regulierwiderstand W_1 erzeugt. Zur Ermittelung der E. K. der Spitze diente die Normalelektrode C ($Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4\ {}^1/_1$), und die Messungen wurden nach der Kompensationsmethode durch das Element E_2, den Widerstand W_2 und das Galvanometer G ausgeführt. Um die polarisierende E. K. zu bestimmen, wurde statt der Normalelektrode C die Anode D mit dem Messapparat verbunden.

Als Anode diente ein platiniertes Platinblech von im ganzen 15 bis 20 qcm Oberfläche. Als Kathoden wurden verschiedene Platinspitzen untersucht. Mit blanken Spitzen, wie man aus den beistehenden Kurven 1—3 Fig. 5 ersieht, steigt die Spannung der Spitze ungefähr geradlinig mit der polarisierenden Kraft. Blanke Spitzen sind daher als Versuchselektroden ganz unbrauchbar, da für solche sich die Spannung der Spitze in innerhalb nicht zu beschränkten Grenzen der polarisierenden E. K. nicht wesentlich ändern müsste. Mit platinierten Spitzen, durch 1·2—1·3 Volt polarisiert, aber wird diese Bedingung, wie Kurven 4—8 zeigen, gewissermassen erfüllt. Die besten Resultate sind mit kleinen Spitzen, eben mit dem Glase abgeschnitten, gewonnen worden (Kurven 7 und 8).

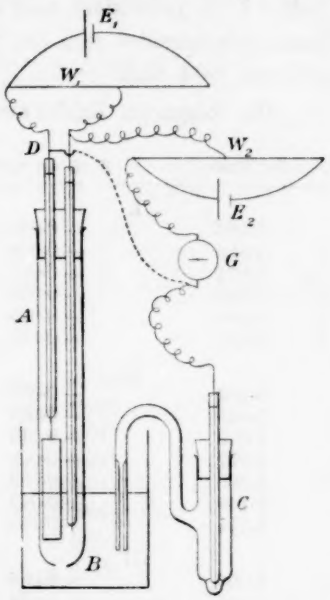


Fig. 4.

Fig. 6 giebt die Kurven für die platinierten Spitzen, wenn die polarisierende E. K. zwischen 1·2 und 1·3 Volt liegt, in grösserem Massstab wieder, woraus sich die folgende Tabelle für die Mittelwerte schreiben lässt:

Pol. Kraft	1·20	1·22	1·24	1·26	1·28	1·30
E. K. der Spitze	+ 0·035	+ 0·038	+ 0·040	+ 0·043	+ 0·046	+ 0·050

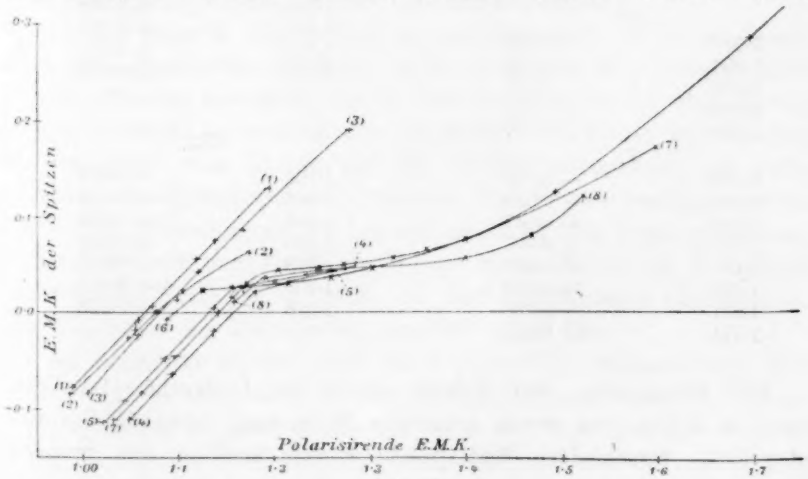


Fig. 5.

Während die polarisierende E. K. von 1·200 bis 1·300 Volt wächst, steigt die Spannung der Spitzen durchschnittlich um nur 0·015 Volt, und alle Abweichungen von den Mittelwerten betragen weniger als 0·01 Volt. D. h. polarisiert man eine kleine platinierte Spitze mit 1·25 Volt, dann unterscheidet sich die E. K. derselben um nur ein paar Tausendstel von 0·04 Volt.

Die folgenden Zahlenwerte entsprechen den Kurven in Fig. 5.

Pol. Kraft	E. K. der Spitze
	I.
0·986	— 0·080
1·056	— 0·008
1·071	+ 0·009
1·119	+ 0·058
1·136	+ 0·075
1·194	+ 0·131
	II.
0·983	— 0·085
1·048	— 0·023
1·053	— 0·019
1·077	+ 0·002
1·105	+ 0·025
1·142	+ 0·047
1·177	+ 0·059
	III.
1·004	— 0·086
1·064	— 0·021
1·098	+ 0·016
1·123	+ 0·041
1·170	+ 0·087
1·276	+ 0·189
	IV.
1·047	— 0·112
1·094	— 0·062
1·136	— 0·018
1·183	+ 0·023
1·266	+ 0·044
	V.
1·020	— 0·114
1·044	— 0·089
1·085	— 0·047
1·138	+ 0·007
1·162	+ 0·029
1·199	+ 0·032
1·231	+ 0·038
1·271	+ 0·045

Pol. Kraft	E. K. der Spitze
	VI.
1·087	— 0·008
1·124	+ 0·026
1·168	+ 0·030
1·212	+ 0·033
1·261	+ 0·039
1·325	+ 0·054
1·400	+ 0·077
1·494	+ 0·130
1·698	+ 0·291
1·782	+ 0·370
	VII.
1·029	— 0·113
1·056	— 0·084
1·096	— 0·043
1·139	∓ 0·000
1·157	+ 0·019
1·173	+ 0·033
1·201	+ 0·043
1·247	+ 0·046
1·274	+ 0·048
1·321	+ 0·055
1·357	+ 0·165
1·602	+ 0·178
	VIII.
1·162	+ 0·013
1·188	+ 0·038
1·249	+ 0·043
1·305	+ 0·047
1·399	+ 0·057
1·469	+ 0·084
1·528	+ 0·125

Die Polarisation von Spitzen durch ein Leclanché (1·4 Volt) wurde in Zellen von etwas grösserem Widerstand (etwa 1500 Ohm) untersucht. Verschiedene Widerstände wurden auch in den äusseren Teil des Stromkreises eingeschaltet. Die Resultate stimmen ziemlich

gut mit den in Fig. 6 dargestellten überein; aber die Vorschaltwiderstände scheinen keinen Einfluss zu haben.

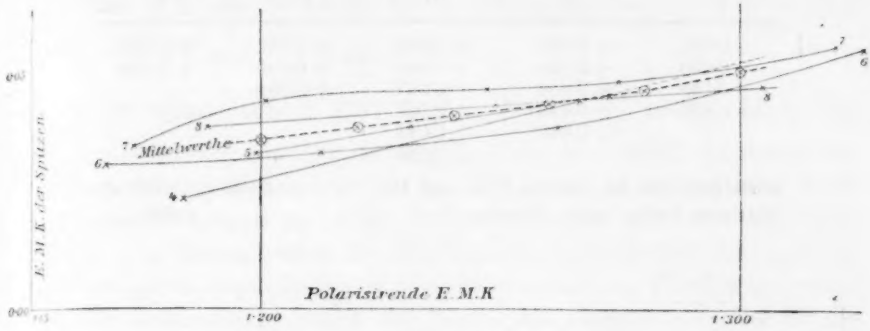


Fig. 6.

Bei 25°.

Widerstand im Stromkreis	E. K. der Spitze
1500 + 0	+ 0·048
1500 + 0	+ 0·040
1500 + 0	+ 0·041
1500 + 1000	+ 0·044
1500 + 1000	+ 0·045
1500 + 1000	+ 0·037
1500 + 4000	+ 0·038

Fig. 7 zeigt die Anordnung an. Um den Widerstand der Zelle gross zu machen, wurde das Rohr *A*, welches das Anodenblech *P* enthielt, mit dem Kathodengefäss *B* durch ein Kapillarrohr *C* verbunden. *E* ist das Leclanché, und *W* der Vorschaltwiderstand.

In dem Apparat, der in Fig. 8 gezeichnet steht, wurde die Spitze durch eine metallische Elektrode (z. B. Kadmium in gesättigter Kadmiumsulfatlösung) polarisiert. Solch eine Vorrichtung hat den Vorteil vor der direkten Anwendung der metallischen Elektrode selber, dass die Benutzung eines Hebers und die dadurch entstandene oft unberechenbare Berührungsspannung zwischen Elektrolyten beseitigt werden. Das Gefäss *A* kann unten mit Löschpapier, Gips oder dergl. geschlossen werden. Mit *Cd* und $CdSO_4$ in *A* und norm. H_2SO_4 in *B* ergaben sich folgende Werte für die E. K. von fünf verschiedenen Platinspitzen. Der Widerstand der Zelle betrug ungefähr 3000 Ohm.

Im Gegensatz zu den oben (Seite 320—321) besprochenen Versuchen ergab es sich, dass die sehr kleinen Spitzen (V und VI) inkonstante Spannung zeigen. Dieses war auch der Fall mit dem Apparat in Fig. 7. Spitzen I, II und III bestanden aus etwa 0·3 mm dickem Draht und waren 2 bis 3 mm lang. Alle waren gut platiniert.

Bei 25°.

I.	II.	III.	IV.	V.
+ 0·043	+ 0·040	+ 0·038	+ 0·046	+ 0·063
+ 0·050	+ 0·044	+ 0·044	+ 0·106	+ 0·154
+ 0·058	+ 0·054	+ 0·047	+ 0·084	
+ 0·034	+ 0·043	+ 0·069		
	+ 0·047	+ 0·044		
		+ 0·035		

Mittelwert für die Spitzen I, II und III 0·046 ± 0·002 Volt.
Mittlerer Fehler einer Messung 0·009 „

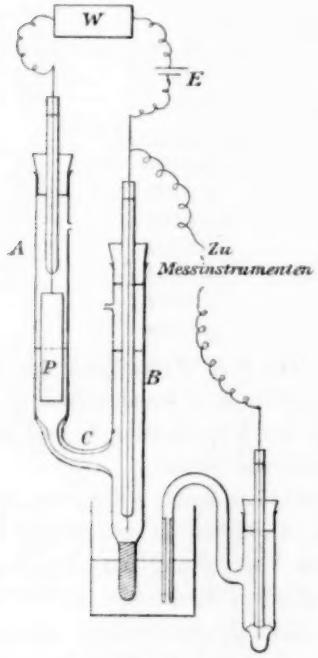


Fig. 7.

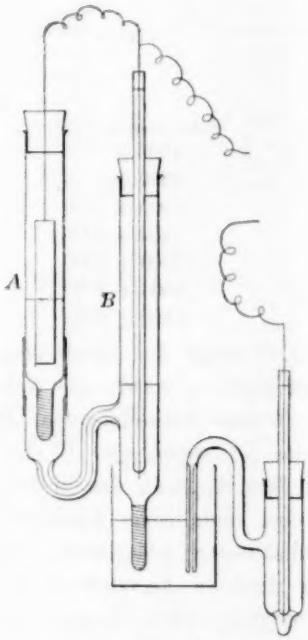


Fig. 8.

Quecksilberelektroden der Zusammensetzung:

$$Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4\ ^n/_1\ (n = 1 \text{ oder } = 2),$$

wurden gegen Wasserstoffelektroden in derselben Säurekonzentration gemessen. Wie schon früher (S. 298) erwähnt, zeigten sich diese Elektroden als ausgezeichnet konstant. Berücksichtigt man die Konzentration der Wasserstoffionen in der betreffenden Schwefelsäure, so sind die Potentiale:

$$Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4\ {}^2/_1 = -0{\cdot}6736 \pm 0{\cdot}0001,$$
$$Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4\ {}^1/_1 = -0{\cdot}6786 \pm 0{\cdot}0001.$$

Die E. K. der Elektrode ist im allgemeinen $= \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{SO_4}}{P_{SO_4}}$ oder $= -\frac{RT}{2} \ln P_{SO_4} + \frac{RT}{2} \ln p_{SO_4}$.

Wir haben oben (S. 307) gesehen, dass $-\frac{RT}{2} \ln P_{SO_4}$ (d. h. das E. P. der Atomgruppe SO_4 in Hg_2SO_4) gleich $-0{\cdot}627$ zu setzen ist woraus sich die Konzentrationen der SO_4-Ionen in Zweinormal-, bezw. Normalschwefelsäure zu 0·024, bezw. 0·016 g-Ion pro Liter berechnen lassen. Die Konzentration der SO_4-Ionen in Schwefelsäure von ungefähr Normaläquivalentgehalt ändert sich daher etwa wie die Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration der Säure. Als allgemeine Formel für die E. K. dieser Elektrode kann man folglich schreiben:

$$Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4\ {}^n/_1 = -0{\cdot}6786 + 0{\cdot}0144 \log^{10} n.$$

Zwei Quecksilberelektroden in alkalischer Lösung wurden untersucht, nämlich:

$$Hg \mid Hg_2O + KOH\ {}^1/_1, \quad \text{(a)}$$
$$Hg \mid HgO + KOH\ {}^1/_1. \quad \text{(b)}$$

Die Spannungen dieser Elektroden ändern sich mit der Zeit und nähern sich einander.

Bei 25°.

Zeit in Tagen	a.	b.
0	−0·138	−0·090
1	−0·120	−0·108
2	−0·118	−0·109
4	−0·117	−0·110
12	−0·116	−0·109

Sie wurden gegen Kalomelelektroden gemessen, und die E. K. zwischen den Elektrolyten wurde berücksichtigt.

Smale hat die Elektrode:

$$Hg \mid Hg_2O + NaOH\ {}^1/_1$$

gemessen und dieselbe, wenn vor Licht geschützt, sehr konstant gefunden. Das korrigierte Potential betrug −0·132 Volt.

Zinkelektroden wurden in Normal- und Zweinormalschwefelsäure und in Normalkalilauge gemessen; und der Einfluss der Zeit und verschiedener Zusätze von Zinksulfat wurde geprüft. Die Zinkstäbe aus „chemisch-reinem" Zink wurden alle gut amalgamiert. Elektroden mit Schwefelsäure beschickt, wurden gegen die Merkurosulfatelektroden und die mit Kalilauge gegen die Normalkalomelelektrode gemessen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen gegeben.

Zn in norm. Schwefelsäure bei 16°.

Zeit in Tagen	Elektrolyt			
	H_2SO_4 1/1	H_2SO_4 1/1 + $ZnSO_4$ n/1		
		$n = 0{\cdot}001$	$n = 0{\cdot}01$	$n = 0{\cdot}1$
0	0·[723] 0·[731] 0·776	0·776	0·763	0·770
2	0·782	0·787	0·786	0·792
3	0·784	0·790	0·789	0·789
4	0·761	0·775	0·772	0·765
5	0·769	0·783	0·774	0·776
7	0·775	0·778	0·772	0·768
8	0·789	0·803	0·784	0·784
9	0·760	0·790	0·804	0·782
29		[0·809]	[0·783]	0·775
Mittelwerte	0·775 ± 0·004	0·785 ± 0·003	0·781 ± 0·005	0·778 ± 0·004
Mittlerer Fehler einer Messung	± 0·011	± 0·009	± 0·013	± 0·010

Zn in Zweinormalschwefelsäure bei 25°.

Zeit in Tagen	Elektrolyt			
	H_2SO_4 2/1	H_2SO_4 2/1 + $ZnSO_4$ n/1		
		$n = 0{\cdot}001$	$n = 0{\cdot}01$	$n = 0{\cdot}1$
0	0·774 0·825 0·829 0·832	0·766	0·801	0·787
1	0·827	0·795	0·807	0·804
2	0·822	0·783	0·813	0·807
3	0·822	0·781	0·813	0·809
6	0·816	0·775	0·813	0·810
Mittelwerte	0·818 ± 0·007	0·780 ± 0·005	0·809 ± 0·002	0·803 ± 0·004
Mittlerer Fehler einer Messung	± 0·018	± 0·011	± 0·015	± 0·009

Zn in *KOH* bei 25°.

Tage	Elektroden		
	I.	II.	III.
0	1·271	1·242	1·234
1	1·229	1·238	1·243
2	1·227	1·239	1·227
4	1·225	1·238	1·224
10	1·212	1·267	1·219
Mittelwert			1·236 ± 0·004
Mittlerer Fehler einer Messung			± 0·016.

Zn in $KOH^1/_1 + ZnO_2K_2\,^1/_{100}$ bei 25°.

Tage	Elektroden		
	I.	II.	III.
0	1·267	1·268	1·259
1	1·257	1·260	1·252
3	1·234	1·236	1·228
6		1·209	1·202
Mittelwert			1·243 + 0·007
Mittlerer Fehler einer Messung			± 0·013.

Der Zusatz von kleinen Mengen von Zinksalzen scheint die Konstanz der Elektroden nicht viel zu erhöhen.

Man sieht, dass die viel gebrauchte Zinkelektrode wenigstens in sauren Lösungen gar nicht vertrauenswerter ist als eine polarisierte Platinspitze und ausserdem gegen diese den Nachteil besitzt, dass sie die Reinheit eines Elektrolyten, in welchen sie eintaucht, beeinträchtigt.

Kadmiumelektroden wurden unter denselben Bedingungen, wie Zink, untersucht. In saurer Lösung sind sie etwas mehr konstant als Zinkelektroden, in alkalischer aber weniger. Gemeinschaftlich mit Zinkelektroden zeigen Kadmiumelektroden in saurer Lösung die Eigenschaft, dass gleich nach dem Eintauchen ihre E. K. zu klein ist und erst nach einem Tage einigermassen konstant wird.

Cd in norm. Schwefelsäure bei 16°.

Zeit in Tagen	Elektrolyt			
	$H_2SO_4\,^1/_1$	$H_2SO_4\,^1/_1 + CdSO_4\,^n/_1$		
		$n = 0{\cdot}001$	$n = 0{\cdot}01$	$n = 0{\cdot}1$
0	[0·430 0·437]	[0·424 0·435]	[0·414]	[0·400]
1	0·459	0·466	0·440	0·417
2	0·459	0·467	0·442	0·425
22	0·453	0·465	0·454	0·434
Mittelwerte	0·457	0·466	0·445	0·425

Cd in Zweinormalschwefelsäure bei 25°.

Zeit in Tagen	Elektrolyt			
	$H_2SO_4\,^2/_1$	$H_2SO_4\,^2/_1 + CdSO_4\,^n/_1$		
		$n = 0{\cdot}001$	$n = 0{\cdot}01$	$n = 0{\cdot}1$
0	[0·441]	[0·438]	[0·420]	[0·416]
1	0·479	0·488	0·462	0·438
2	0·476	0·484	0·462	0·438
3	0·474	0·484	0·464	0·439
6	0·470	0·479	0·465	0·440
Mittelwerte	0·475 ± 0·002	0·484 ± 0·002	0·463 ± 0·001	0·439 ± 0·001

Cd in $KOH^1/_1$ bei 25°.

Tage	Elektroden		
	I.	II.	III.
0	0·756	0·712	[0·549]
1	0·680	0·712	0·736
2	0·697	0·700	
4	0·713	0·713	0·726
10	0·719	0·697	0·723
Mittelwert			0·714 ± 0·005
Mittlerer Fehler einer Messung			± 0·019.

In Tabelle 8 stehen die Potentiale der oben besprochenen, sowie anderer praktisch brauchbarer Elektroden. Die Zahlen unter „E. K. berechnet", setzen sich zusammen aus den in Tabelle 7 stehenden elektrolytischen Potentialen und den Korrektionen für die Konzentrationen der betreffenden „massgebenden Ionen". Unter „E. K. gemessen" sind einige Werte (in der Tabelle eingeklammert) von Zink- und Kadmiumelektroden eingetragen, welche aus Elementen nach den Kalomel- und Clarktypen mittels des E. P. von *Cl*, resp. SO_4 (S. 307) in schwerlöslichen Salzen berechnet worden sind. In Zuverlässigkeit stehen sie daher den übrigen Zahlen in derselben Spalte etwas nach.

Die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten E. K. sind hauptsächlich auf Unsicherheit der Ionenkonzentrationen zurückzuführen; und es wäre deshalb wünschenswert in allen Fällen, wo direkt gemessene Werte nicht vorliegen, die Elektroden einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Die Elektroden $Hg \mid Hg_2Cl_2$ und $Hg \mid Hg_2SO_4$ in neutraler oder saurer Chlorid-, resp. Sulfatlösung sind von allen denen in Tabelle 8 am besten definiert. Zu beachten aber ist, dass die E. K. der Elektrode $Hg \mid Hg_2SO_4 + K_2SO_4$ nur auf der einzelnen Messung von Bugarszky (S. 307) beruht.

Zink- und Kadmiumelektroden in gesättigten Lösungen ihrer Salze sind wohl hinreichend konstant; allein die einzelnen Potentiale sind nicht genau festzusetzen. Dasselbe gilt auch gewissermassen für die Elektroden $Pb \mid PbSO_4 + H_2SO_4 aq$ und $PbO_2 \mid PbSO_4 + H_2SO_4 aq$, dessen Potentiale aus den Spannungen der Elemente $Pb \mid PbSO_4 + H_2SO_4\,{}^n/_1 \mid H_2SO_4\,{}^n/_1 \mid H_2$ und $H_2 \mid H_2SO_4\,{}^n/_1 \mid H_2SO_4\,{}^n/_1 + PbSO_4 \mid PbO_2$ berechnet worden sind, sowie für die Elektrode $Hg \mid Hg_2SO_4 + H_2SO_4 aq$, da die Konzentration der H-Ionen in der (stärkeren) Säure unsicher ist, und ferner die freie Energie von der Verdünnungswärme beeinflusst wird. In Normal- und Zweinormalschwefelsäure aber ist der Fehler wahrscheinlich klein.

In sauren Elektrolyten ist eine polarisierte Platinspitze, obwohl sie den *Hg*- und *Pb*-Elektroden an Genauigkeit untergeordnet ist, doch den Zink- und Kadmiumtauchelektroden vorzuziehen.

Für alkalische Elektrolyte ist nur die Elektrode $Hg \mid Hg_2O$ ziemlich gut charakterisiert.

Für die E. K. der Kalomel- und ähnlichen Elektroden, wenn es auf ein paar Tausendstel Volt nicht ankommt, darf man schreiben:

$$E = E_0 + 0{\cdot}058 \log^{10} C \text{ (bei } 18^0\text{)},$$

wo E_0 die E. K. einer Elektrode mit Normalchlorkalium beschickt und C die Äquivalentkonzentration des Chlorkaliums bedeuten.

In Tabelle 8 unter „Beobachter" bedeutet: *B.* Bugarszky[1]), *C. E.* Clarkelement, *C. S.* Chrustschoff und Sitnikoff[2]), *C.* Czapski[3]), *D.* Dolezalek[4]), *H.* Helmholtz[5]), *N.* Neumann[6]), *S.* Smale[7]), *W. E.* Westonelement, *W.* Wilsmore, *W. T.* Wright und Thomson[8]).

Tabelle 8.

Potentiale einzelner Elektroden.

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalentkonzentration	Massgebende Ionen	Ionenkonzentr.	E. K. gef.	E. K. ber.	Beob.
Zn	$ZnSO_4$	6·22 (ges.)	$Zn^{\cdot\cdot}$	0·22?	(0·785?)	0·789?	*C. E.*
		4	„	0·204	(0·800)	0·790	*W. T.*
		3	„	0·20	(0·806)	0·790	„
		1	„	0·114	(0·801)	0·797	*N.*
		0·11	„	0·022	(0·814)	0·818	*W. T.*
	$ZnCl_2$	26·7	„	0·53	(0·772?)	0·778?	*H.*
		1·18	„	0·27	(0·787)	0·786	*C. S.*
		1·18	„	0·27	(0·799)	0·786	*C.*
		1·1	„	0·26	(0·783)	0·787	*W. T.*
		1·0	„	0·24	(0·779)	0·788	*N.*
		0·28	„	0·089	(0·785)	0·800	*W. T.*
	$H_2SO_4{}^1/_1 + ZnSO_4{}^n/_1$	0·0 (= *n*)	„	?	0·775		*W.*
		0·001 „	„	?	0·785		„
		0·01 „	„	?	0·781		„
		0·1 „	„	?	0·778		„
	$H_2SO_4{}^2/_1 + ZnSO_4{}^n/_1$	0·0 (= *n*)	„	?	0·818		„
		0·001 „	„	?	0·780		„
		0·01 „	„	?	0·809		„
		0·1 „	„	?	0·803		„

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 145 (1897).
[2]) Compt. rend. **108**, 937 (1889).
[3]) Wied. Ann. **21**, 209 (1884).
[4]) Zeitschr. f. elektr. Chemie **5**, 533 (1899).
[5]) Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1882, Bd. **2**.
[6]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894).
[7]) Diese Zeitschr, **14**, 577 (1894).
[8]) Phil. Mag. (5) **19**, 1 (1885).

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalentkonzentration	Massgebende Ionen	Ionenkonzentr.	E. K. gef.	E. K. ber.	Beob.
Zn	$KOH^{1}/_{1} + ZnO_2K_2\ ^{n}/_{1}$	0·0 (= *n*)	$Zn^{\cdot\cdot}$	?	1·236		*W.*
		0·01 „	„	?	1·243		„
Cd	$CdSO_4$	5·3 (ges.)	$Cd^{\cdot\cdot}$	0·19 (?)	(0·370?)	0·440?	*W. E.*
		1·0	„	0·108	(0·439)	0·448	*N.*
	$CdCl_2$	1·0	„	0·108	(0·451)	0·448	„
		0·28	„	0·052	(0·466)	0·457	*W. T.*
	$H_2SO_4\ ^{1}/_{1} + CdSO_4\ ^{n}/_{1}$	0·0 (= *n*)	„	?	0·457		*W.*
		0·001 „	„	?	0·466		„
		0·01 „	„	?	0·445		„
		0·1 „	„	?	0·425		„
	$H_2SO_4\ ^{2}/_{1} + CdSO_4\ ^{n}/_{1}$	0·0 (= *n*)	„	?	0·475		„
		0·001 „	„	?	0·484		„
		0·01 „	„	?	0·483		„
		0·1 „	„	?	0·439		„
	KOH	1·0		?	0·714		„
Tl	Tl_2SO_4	gesättigt	$Tl^{\cdot}$	0·115?	0·391?	0·376	*N.*
		0·1	„	0·065	0·392	0·391	„
	TlCl	gesättigt	„	0·0146	0·428	0·428	„
	$TlNO_3$	0·1	„	0·082	0·388	0·385	„
Pb	$PbSO_4$ S. G. 1·033	1·04 (H_2SO_4)	$H^{\cdot}$	0·53	0·284		*D.*
	$+ H_2SO_4$ „ 1·064	2·05	„	0·96	0·283		„
	„ 1·141	4·6	„	1·68?	0·305?		„
	„ 1·192	6·4	„	1·90?	0·324?		„
	$PbCl_2$	gesättigt	$Pb^{\cdot\cdot}$	0·020	0·182	0·200?	*N.*
Cu	$CuSO_4$	2·6 (ges.)	$Cu^{\cdot\cdot}$	0·19		— 0·308?	
		1·0	„	0·11	— 0·308	— 0·301	*N.*
	CuN_2O_6	1·0	„	0·24	— 0·338	— 0·311	„
Hg	$Hg_2SO_4 + K_2SO_4$	1·21 (ges.)	SO_4''	0·32		— 0·641	
		1·0	„	0·27		— 0·644	
		0·1	„	0·036		— 0·669	
		0·01	„	0·0043	— 0·695	— 0·695	*B.*
	$Hg_2SO_4 + H_2SO_4\ ^{n}/_{1}$ (25°)	2·0 (= *n*)			— 0·674		*W.*
		1·0 (= *n*)			— 0·679		*W.*
	$Hg_2Cl_2 + KCl\ ^{n}/_{1}$	4·0 (ges.) = *n*	Cl'	2·56		— 0·252	
		2·0 (= *n*)	„	1·42		— 0·267	
		1·0 „	„	0·75	— 0·283	— 0·283	*S. N.*
		0·5 „	„	0·39	— 0·299	— 0·300	*W.*
		0·1 „	„	0·085		— 0·338	
	$Hg_2Cl_2 + HCl\ ^{n}/_{1}$	2·0 „	„	1·32		— 0·269	
		1·0 „	„	0·78	— 0·283	— 0·282	*S.*
		0·5 „	„	0·43		— 0·297	
		0·1 „	„	0·091		— 0·336	
	$Hg_2O_2H_2 + NaOH$	1·0			— 0·132		*S.*
	„ $+ KOH$	1·0			— 0·138 bis — 0·116		*W.*
	(siehe Seite 325)						
	$HgO_2H_2 + KOH$	1·0			— 0·090 bis — 0·109		*W.*
	(siehe Seite 325)						

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalentkonzentration	Massgebende Ionen	Ionenkonzentr.	E. K. gef.	E. K. ber.	Beob.
Ag	Ag_2SO_4	0·037 (ges.)	$Ag^{\cdot}$	0·029 (?)	— 0·697	— 0·682?	*N.*
	$AgCl + KCl$ $^n/_1$	4·0 (= n)	„	$5{\cdot}3\times10^{-11}$		— 0·178	
		2·0 „	„	$9{\cdot}6\times10^{-11}$		— 0·191	
		1·0 „	„	$1{\cdot}8\times10^{-10}$		— 0·209	
		0·5 „	„	$3{\cdot}5\times10^{-10}$		— 0·225	
		0·1 „	„	$1{\cdot}6\times10^{-9}$		— 0·263	
	$AgNO_3$	1·0	„	0·58	— 0·778	— 0·757	*N.*
Pt + Luft	H_2SO_4	2·0	$H^{\cdot}$	0·94	— 1·058		*W.*
		1·0	„	0·51	— 1·042		„
		0·1	„	0·058	— 0·936		*S.*
	KOH	1·0			— 0·209		*W.*
PbO_2	H_2SO_4 S. G. 1·033	1·04			— 1·595		*D.*
	1·064	2·05			— 1·616		„
	1·141	4·6			— 1·666?		„
	1·192	6·4			— 1·697?		„
Pt Spitze	H_2SO_4 $^1/_1$	Polarisierende E. K.		1·200	+ 0·035		*W.*
				1·220	0·038		
				1·240	0·040		
				1·260	0·043		
				1·280	0·046		
				1·300	0·050		

Zusammenfassung.

Die Hauptaufgaben der vorliegenden Arbeit waren die Festsetzung erstens der relativen elektrolytischen Potentiale der Elemente, d. h. der Potentiale zwischen den Elementen und Lösungen, welche in Bezug auf die betreffenden Ionen normal sind, zweitens der Potentiale möglichst vieler praktischer „Normal"elektroden, beide unter der Bedingung, dass das E. P. des Wasserstoffs zum Nullpunkt gewählt ist.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Wasserstoffelektrode wurde eingehend untersucht und eine geeignete Form derselben zur Benutzung als Normalelektrode ermittelt.

2. Es wurde gefunden, dass die E. K. der Knallgaskette langsam steigt und erst nach vier bis sechs Tagen einigermassen konstant bei ungefähr 1·119 Volt (in Normalschwefelsäure) bleibt.

3. Aus den Messungen verschiedener Forscher wurde das Potential der Normalkalomelelektrode zu — 0·283 Volt berechnet.

4. Aus der Litteratur ist eine grosse Anzahl Spannungsdifferenzen zwischen Elementen gesammelt und auf normale Ionenkonzentration umgerechnet worden. Ausserdem sind einige Spannungsdifferenzen aus Wärmetönungen berechnet.

5. Aus diesen Spannungsdifferenzen sind die elektrolytischen Potentiale von 31 Elementen ermittelt worden.

6. Kathodisch polarisierte Platinspitzen wurden untersucht und als brauchbare Messelektroden gefunden.

7. Das Verhalten von Luft- und verschiedenen metallischen Elektroden in sauren und alkalischen Elektrolyten wurde studiert.

8. Die relativen Potentiale einer Anzahl einzelner Elektroden sind aus den in der Litteratur vorhandenen Angaben und aus eigenen Messungen ermittelt worden.

Zum Schluss ist es meine angenehme Pflicht, den Herren Professoren Nernst, Abegg und Bodländer, sowie Herrn Dr. Dolezalek und Herrn Dr. Coehn sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit wie für freundliche Unterstützung während derselben meinen herzlichen Dank auszupsrechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Über die absoluten Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden.

Von

W. Ostwald.

Nachdem durch die neuere Entwickelung der Elektrochemie die Wichtigkeit der Kenntnis der einzelnen Potentialunterschiede, welche in elektromotorisch wirksamen Anordnungen thätig sind, zu Tage getreten war, entstand die Notwendigkeit, sich über eine „Normalelektrode" zu einigen, auf welche sich die vorhandenen Spannungen beziehen liessen. In früherer Zeit war als konstanteste Elektrode amalgamiertes Zink in konzentrierter Zinksulfatlösung angesehen worden, und man hat sie auch gelegentlich als Bezugselektrode benutzt. Indessen erwies sich diese Anordnung als wenig zweckmässig, da die konzentrierte Zinksalzlösung leicht den Versuch verunreinigen konnte, und andererseits eine Berechnung der an der Berührungsstelle derselben mit anderen Elektrolyten auftretenden Flüssigkeitsspannungen nicht möglich ist.

Ich habe daher vor sieben Jahren[1]) die Benutzung einer Normalelektrode aus Quecksilber, Kalomel und normaler Chlorkaliumlösung vorgeschlagen, und dieser Vorschlag ist seitdem vielfach angenommen worden. Begründet war dieser Vorschlag zunächst auf der ausgezeichneten Konstanz und Wiederherstellbarkeit von Quecksilberelektroden. In der That haben die Erfahrungen mit den verschiedenen Normalelementen, die sämtlich Quecksilber enthalten, gezeigt, dass die möglichen Fehler hier sich zwischen 0·1 und 0·01 Millivolt bewegen. Eine Untersuchung von Coggeshall[2]) ergab, dass die schon von Helmholtz beobachtete Empfindlichkeit solcher Elektroden gegen Erschütterung die Genauigkeit etwas einschränkt. Die Ursache dieser Unregelmässigkeiten wurden von Richards[3]) in der Zersetzung gefunden, welche das Kalomel durch gelöste Alkalichloride erleidet, und die zu einer Spaltung in Quecksilberchlorid (bez. dessen Komplexverbindung) und Quecksilber führt. Richards gab gleichzeitig das Mittel an, den Fehler zu vermeiden. Es besteht in der Anwendung einer Zehntelnormallösung von Chlorkalium an Stelle der

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (1. Aufl.) **2**, 947 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 62 (1895). [3]) Diese Zeitschr. **24**, 46 (1897).

normalen. Diese „Zehntelnormalelektrode“ ist seitdem in meinem Laboratorium stets in Gebrauch und darf als die konstanteste und reproduzierbarste Elektrode bezeichnet werden, die gegenwärtig bekannt ist. Ihre Fehler wird man bei angemessener Behandlung auf 0·01 Millivolt setzen dürfen.

Handelt es sich also um die experimentelle Definition einer elektromotorischen Kraft in Bezug auf einen willkürlich zu wählenden Ausgangspunkt, so hat die Quecksilberkalomelelektrode unzweifelhaft den Vorzug vor allen anderen bekannten Elektroden. Man wird daher sich ihrer immer bedienen, wenn es sich um Bestimmungen von grosser Genauigkeit handelt.

Der von mir vorgeschlagene Elektrolyt Chlorkalium ist mit Rücksicht darauf gewählt worden, dass eine solche Elektrode im allgemeinen mit anderen Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden muss. An den Berührungsstellen entstehen Spannungen, die sich nur in gewissen Fällen nach der Theorie von Nernst und Planck berechnen lassen, nämlich wenn es sich um vollständig dissociierte Elektrolyte mit einwertigen Ionen handelt. Diese Spannungen werden um so grösser, je verschiedener die Wanderungsgeschwindigkeit der teilnehmenden Ionen ist. Da beim Chlorkalium die beiden Geschwindigkeiten nahezu gleich sind, so sind bei der mit diesem Salze angesetzten Normalelektrode die Flüssigkeitsspannungen so klein wie möglich. Dies ist ein wichtiger Vorzug der Elektrode.

Endlich ist der Temperaturkoëffizient der Kalomelelektrode nicht gross, 0·00007 Volt/Grad, und die Einstellung ist bei der Zehntelelektrode, wie Richards gezeigt hat, ausserordentlich schnell und scharf. Der Druckkoëffizient endlich ist so klein, dass er überhaupt nicht berücksichtigt zu werden braucht.

So viel über die experimentelle Seite der Frage. Ihre theoretische Seite liegt nicht minder günstig. Eine jede Elektrode bringt natürlich einen ihr eigenen Potentialunterschied in den Versuch, der sich algebraisch zu jeder mit ihrer Hilfe gemessenen Spannung addiert. Es darf hier als bekannt vorausgesetzt werden, dass der einzige Weg, der uns bisher zur Kenntnis der Einzelspannungen geführt hat, sich auf die Erscheinungen der Oberflächenspannung des Quecksilbers gründet. Auf diesem Wege hat sich unmittelbar ergeben, dass zwischen Quecksilber und normaler Chlorkaliumlösung, die mit Kalomel gesättigt ist, ein Potentialunterschied von 0·56 Volt besteht. Der Wert ist auf einige Millivolt unsicher, also auch unsicherer, als die Elektrode selbst. Daraus ergiebt sich, dass man hier verfahren muss, wie bei der Einführung

der Widerstandseinheit: man wählt den wahrscheinlichsten Betrag, gegebenenfalls mit einiger Abrundung, und setzt diesen Betrag willkürlich als Bezugswert fest. So habe ich vorgeschlagen, die runde Zahl 0·560 Volt als das wahre Potential der Normalelektrode anzunehmen, da derselbe nicht mehr als um einige Millivolt von dem richtigen abweichen kann.

Wendet man statt der Normalelektrode die Zehntelelektrode an, so geht dieser Wert in 0·616 Volt über.

Während nun gemäss diesem Vorschlage bisher von zahlreichen Forschern gearbeitet worden ist, und auch die Autoren der inzwischen geschriebenen Lehrbücher der Elektrochemie sich ihm angeschlossen haben, haben einige Forscher in letzter Zeit begonnen, einen anderen Bezugspunkt zu benutzen, nämlich Wasserstoff in normaler Säurelösung gleich Null zu setzen. Soviel ich sehen kann, geht diese Rechnungsweise auf eine Bemerkung von Nernst[1]) zurück, in welcher zu der Rechtfertigung dieser Wahl nur gesagt ist, dass man den Ausgangspunkt willkürlich annehmen könne, da er sich aus den Spannungen zwischen zwei Elektroden heraushebe. Dies ist unzweifelhaft richtig, gilt aber offenbar in gleicher Weise für jeden anderen Ausgangspunkt, also auch für die bisherige Normalelektrode.

Da inzwischen dieser zweite Bezugswert noch mehrfach angewendet worden ist, und die vorstehende Arbeit von Wilsmore den Zweck verfolgt, seine Anwendung zu verallgemeinern, so möchte ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass nach meiner Überzeugung die beabsichtigte Änderung keinen Fortschritt, sondern einen Rückschritt bedeutet.

Ein Rückschritt liegt zunächst darin, dass die Herstellung einer zuverlässigen Wasserstoffelektrode sehr viel schwieriger ist, als die einer Kalomelelektrode. Dies geht aus allen bisherigen Arbeiten hervor, insbesondere denen von Bose[2]) und Wilsmore selbst. Ferner setzt eine solche Elektrode die Benutzung einer Säure (oder Alkalilösung) voraus. Hierdurch werden notwendig gerade diejenigen Ionen in den Versuch gebracht, welche durch ihre ausnahmsweise grosse Wanderungsgeschwindigkeit die grössten Werte für die Potentialunterschiede bei der Berührung der Flüssigkeiten geben. Die hiervon herrührenden Fehler und Unsicherheiten werden dadurch unnötigerweise auf ihren grösstmöglichen Wert gesteigert, während sie durch Chlorkalium auf ihren Mindestwert gebracht werden.

Der Temperaturkoëffizient der Wasserstoffelektrode ist wenig genau bekannt; doch ist er wahrscheinlich sehr klein, so dass in dieser Be-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1557 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 701 (1900).

ziehung kein Einwand zu erheben ist. Dagegen hat die Wasserstoffelektrode einen sehr bedeutenden Druckkoëffizienten, der ein Millivolt für $^1/_{39}$ Atm. beträgt und somit die Berücksichtigung des Barometerstandes bei genaueren Messungen nötig macht. Dies ergiebt eine weitere Abhängigkeit der Elektrode von dem Dampfdruck des Elektrolyts, da natürlich nur der Teildruck des Wasserstoffs in Frage kommt. Sind zunächst auch diese Einflüsse nicht sehr erheblich für das Mass der gegenwärtig erreichten durchschnittlichen Genauigkeit, so hat man bei einer Wahl wie die vorliegende mit der Entwickelung der Wissenschaft zu rechnen und muss daher aus einer als Norm zu benutzenden Grösse alles fern halten, was die exakte Definition erschwert. Die Kalomelelektrode entspricht diesen Forderungen besser, als irgend eine andere zur Zeit bekannte Elektrode; die Wasserstoffelektrode ist eine der bedenklichsten unter denen, die in Frage kommen können.

Damit ist auch der Einwand beseitigt, dass man zwar die Kalomelelektrode für praktische Zwecke beibehalten könne, während man theoretisch mit der Wasserstoffelektrode als Nullpunkt rechnet. Die Beziehung zwischen beiden Elektroden wird immer schlechter bekannt sein, als die Messung irgend einer gegebenen Spannung in Bezug auf die Kalomelelektrode ausgeführt werden kann, so dass man eine überflüssige Ungenauigkeit in die Rechnung bringt, wenn man irgend einen konventionellen Mittelwert für jene Beziehung benutzt. Die S. 301 angegebenen Zahlen von Wilsmore zeigen, wie schwierig die Ermittelung dieser Beziehung ist.

Nun kann man sagen, dass das gleiche auch für die Bestimmung des zum Maximum der Oberflächenspannung gehörenden Wertes gilt, und dass hier wie dort die Schwierigkeit durch die willkürliche Annahme eines Wertes beseitigt wird, der dem wirklichen nahe liegt und so lange beibehalten wird, bis die Wissenschaft weit genug fortgeschritten ist, um ihn durch einen wesentlich genaueren zu ersetzen. Wir hätten darnach Willkür gegen Willkür, und die Sache stände beiderseits gleich.

Wäre es so, dann fiele doch die Entscheidung für die Beibehaltung der alten Kalomelelektrode, da sie vier bis fünf Jahre vor der anderen in Gebrauch genommen worden ist und daher das Recht der ersten Besitzergreifung für sich beanspruchen könnte. Aber die Wahl 0·56 für die Kalomelelektrode bedeutet mehr: sie ist ein Ausdruck für die bisher einzige Auskunft, welche wir über die einzelnen Potentiale an den Grenzen zwischen Metall und Elektrolyt besitzen. Für denjenigen, der die Bestimmung des absoluten Potentials aus dem Maximum der Oberflächenspannung und aus dem Potential einer Tropfelek-

trode für nicht genügend gesichert hält, mag die Wahl eine Willkür sein, die sich allenfalls dadurch empfiehlt, dass, wenn man sie annimmt, die Bildungswärme des Wasserstoffions gleich Null wird. Für denjenigen, welcher mit mir der Meinung ist, dass höchstens sekundäre Änderungen an den Werten, die auf solche Weise bestimmt worden sind, erwartet werden können, ist die Wahl wesentlich, da sie das Mass unserer gegenwärtigen Kenntnisse in dieser wichtigen Frage darstellt. Da zur Zeit noch keine weitere Möglichkeit einer ganz unabhängigen Kontrolle dieser Zahlen gefunden worden ist, so kann auch der entschiedenste Zweifler nicht mehr sagen, als dass diese Zahl 0·56 **willkürlich**, nicht dass sie **falsch** ist, oder dass irgend etwas gegen sie spricht. Sie ist eine **experimentell** definierte Zahl, gerade wie das Potential der Wasserstoffelektrode. Somit stehen auch auf dieser Seite die Sachen so, dass die alte Rechnung den Vorzug verdient.

Um daher den vielen, welche mit mir sich der Kalomelelektrode bedienen und deren absolutes Potential gleich 0·56 Volt setzen, die Ergebnisse der nützlichen Arbeit von **Wilsmore** bequem zugänglich zu machen, habe ich nachstehend dessen Tabelle von S. 329 mit Hilfe des von ihm angegebenen Unterschiedes zwischen der Wasserstoff- und der Kalomelelektrode von 0·283 Volt auf absolute Potentiale umgerechnet und hoffe, dadurch zu einer Einigung in der Frage, so viel ich konnte, beizutragen. Die Tabelle ist im übrigen ganz ebenso angeordnet wie jene, und die erforderlichen Erklärungen sind in der Abhandlung nachzusehen.

Absolute Potentiale einzelner Elektroden.

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalentkonzentration	Massgebende Ionen	Ionenkonzentration	Absolutes Potential		Beob.
					gef.	ber.	
Zn	$ZnSO_4$	6·22 (ges.)	$Zn^{\cdot\cdot}$	0·22?	(0·502?)	0·606?	*C. E.*
	„	4	„	0·204	(0·517)	0·507	*W. T.*
	„	3	„	0·20	(0·523)	0·507	„
	„	1	„	0·114	(0·518)	0·514	*N.*
	„	0·11	„	0·022	(0·531)	0·535	*W. T.*
	$ZnCl_2$	26·7	„	0·53	(0·489?)	0·495?	*H.*
		1·18	„	0·27	(0·424)	0·503	*C. S.*
		1·18	„	0·27	(0·516)	0·503	*C.*
		1·1	„	0·26	(0·500)	0·504	*W. T.*
		1·0	„	0·24	(0·496)	0·505	*N.*
		0·28	„	0·089	(0·502)	0·517	*W. T.*
	$H_2SO_4{}^1/_1 + ZnSO_4{}^n/_1$	0·0 (= n)	„	?	0·492	?	*W.*
		0·001	„	?	0·502		„
		0·01	„	?	0·498		„
		0·1	„	?	0·495		„

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalentkonzentration	Massgebende Ionen	Ionenkonzentration	Absolutes Potential gef.	Absolutes Potential ber.	Beob.
Zn	H_2SO_4 $^2/_1$ + $ZnSO_4$ $^n/_1$	0·0 (= *n*)	$Zn^{\cdot\cdot}$	?	0·535		*W.*
		0·001	„	?	0·497		„
		0·01	„	?	0·526		„
		0·1	„	?	0·520		„
	KOH $^1/_1$ + ZnO_2K_2 $^n/_1$	0·0 (= *n*)	„	?	0·953		„
		0·01	„	?	0·960		„
Cd	$CdSO_4$	5·3 (ges.)	$Cd^{\cdot\cdot}$	0·19(?)	(0·097?)	0·157?	*W. E.*
		1·0	„	0·108	(0·156)	0·165	*N.*
	$CdCl_2$	1·0	„	0·108	(0·168)	0·165	„
		0·28	„	0·052	(0·183)	0·174	*W. T.*
	H_2SO_4 $^1/_1$ + $CdSO_4$ $^n/_1$	0·0 (= *n*)	„	?	0·174		*W.*
		0·001	„	?	0·183		„
		0·01	„	?	0·162		„
		0·1	„	?	0·142		„
	H_2SO_4 $^2/_1$ + $CdSO_4$ $^n/_1$	0·0 (= *n*)	„	?	0·192		„
		0·001	„	?	0·201		„
		0·01	„	?	0·200		„
		0·1	„	?	0·156		„
	KOH	1·0	„	?	0·031		„
Tl	Tl_2SO_4	gesättigt	$Tl^{\cdot}$	0·115?	0·108?	0·095	*N.*
		0·1	„	0·065	0·109	0·108	„
	$TlCl$	gesättigt	„	0·0146	0·145	0·145	„
	$TlNO_3$	0·1	„	0·082	0·105	0·102	„
Pb	$PbSO_4$ + H_2SO_4 1·033	1·04 (H_2SO_4)	$H^{\cdot}$	0·53	0·001		*D.*
	siehe oben 1·064	2·05	„	0·96	0·000		„
	1·141	4·6	„	1·68	0·022?		„
	1·192	6·4	„	1·90	0·041?		„
	$PbCl_2$	gesättigt	$Pb^{\cdot}$	0·020	— 0·101	— 0·083	*N.*
Cu	$CuSO_4$	2·6 (ges.)	$Cu^{\cdot\cdot}$	0·19		— 0·591	„
		1·0	„	0·11	— 0·591	— 0·584	„
	CuN_2O_6	1·0	„	0·24	— 0·621	— 0·594	
Hg	Hg_2SO_4 + K_2SO_4	1·21	SO_4''	0·32		— 0·924	
		1·0	„	0·27		— 0·927	
		0·1	„	0·036		— 0·952	
		0·01	„	0·0043	— 0·978	— 0·978	*B.*
	Hg_2SO_4 + H_2SO_4 $^n/_1$	2·0 (= *n*)			— 0·957		*W.*
	(25°)	1·0 (= *n*)			— 0·962		„
	Hg_2Cl_2 + KCl $^n/_1$	4·0 (ges.) = *n*	Cl'	2·56		— 0·535	
		2·0	„	1·42		— 0·550	
		1·0	„	0·75	— 0·566	— 0·566	*S. N.*
		0·5	„	0·39	— 0·582	— 0·583	*W.*
		0·1	„	0·085		— 0·621	
	Hg_2Cl_2 + HCl $^n/_1$	2·0 (= *n*)	„	1·32		— 0·552	
		1·0	„	0·78	— 0·566	— 0·565	*S.*
		0·5	„	0·43		— 0·580	
		0·1	„	0·091		— 0·619	
	$Hg_2O_2H_2$ + $NaOH$	1·0			— 0·415		„
	+ KOH	1·0			— 0·421 bis — 0·399		*W.*
	(siehe oben)	1·0					„

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalentkonzentraion	Massgebende Ionen	Ionenkonzentration	Absolutes Potential gef.	Absolutes Potential ber.	Beob.
	$HgO_2H_4 + KOH$	1·0			— 0·373 bis — 0·392		*W.*
	(siehe 325)						
Ag	Ag_2SO_4	0·037 (ges.)	$Ag^{\cdot\cdot}$	0·029 (?)	— 0·980	— 0·965?	*N.*
	$AgCl + KCl^n/_1$	4·0 (= *n*)	„	$5·3 \times 10^{-11}$		— 0·461	
		2·0	„	$9·6 \times 10^{-11}$		— 0·474	
		1·0	„	$1·8 \times 10^{-10}$		— 0·492	
		0·5	„	$3·5 \times 10^{-10}$		— 0·508	
		0·1	„	$1·6 \times 10^{-9}$		— 0·546	
	$AgNO_3$	1·0	„	0·58	— 1·061	— 1·040	*N.*
Pt + Luft	H_2SO_4	2·0	$H^{\cdot}$	0·94	— 1·341		*W.*
		1·0	„	0·51	— 1·325		„
		0·1	„	0·058	— 1·219		*S.*
	KOH	1·0			— 0·492		*W.*
PbO_2	H_2SO_4 (s. o.) 1·033	1·04			— 1·878		*D.*
	1·064	2·05			— 1·899		„
	1·141	4·6			— 1·949?		„
	1·192	6·4			— 1·980?		„
Pt-Spitze	$H_2SO_4{}^1/_1$	Polarisierende E. K. 1·200			0·248		*W.*
		1·220			0·245		
		1·240			0·243		
		1·260			0·240		
		1·280			0·237		
		1·300			0·233		

Ich bemerke noch, dass ich mit einzelnen Ergebnissen der Umrechnungen Wilsmores nicht einverstanden bin, doch müssen solche Erörterungen auf eine spätere Gelegenheit verschoben werden.

Die Verbrennung der Gase.

Von

S. Tanatar.

Der Einfluss eines Gases auf die Explosionsfähigkeit eines verbrennlichen Gasgemisches ist von Bunsen studiert[1]). Die dort ausführlich entwickelten theoretischen Betrachtungen gelten seitdem als Grundlagen zur Voraussicht der Erscheinungen in diesem Gebiete. Es ist allgemein angenommen, dass die Verdünnung des Knallgases mit irgend einem Gase (auch mit einem der Bestandteile des Knallgases) in erster Linie die Verbrennungstemperatur herabdrückt, so dass bei zunehmender Verdünnung endlich die Verbrennungstemperatur unter die Entzündungstemperatur sinken muss. Dann ist das Gemisch nicht mehr entzündlich. So fand Bunsen, dass ein Gemisch von 25·79 % Knallgas mit 74·21 % Kohlensäure unentzündlich ist; ebenso verhält sich das Gemisch: 8·72 % Knallgas und 91·28 % Sauerstoff. Die Verdünnung des Knallgases mit Wasserstoff wirkt ganz ähnlich. Die Aufhebung der Entzündlichkeit in diesen Fällen, wo die Beimischung einen grossen Prozentgehalt ausmacht, ist wirklich durch Herabdrücken der Verbrennungstemperatur leicht erklärlich. Sogar lässt sich die zur Aufhebung der Entzündlichkeit nötige Grösse der Verdünnung berechnen aus den Daten über Verbrennungswärmen, spezifischen Wärmen der Gase und die Entzündungstemperatur. Dennoch giebt es Fälle, wobei die Aufhebung der Entzündlichkeit nicht leicht aus den angegebenen Grundprinzipien erklärlich ist. So giebt Hempel an[2]): es verbrennt noch, wenn ein Gas enthält in 100 Volumina einer Mischung mit Luft: 5—13 % CH_4; 4—22 % C_2H_4; 5—28 % Leuchtgas, während bei anderen Gasen (C_2H_2, H_2, CO) die obere Grenze bei dem Gehalte von ungefähr 75 % liegt. In diesen Fällen ist aber die Erscheinung verwickelt, weil noch die Wirkung des Stickstoffs der Luft hinzukommt. Viel deutlicher tritt die Erscheinung hervor in folgenden Beobachtungen, die ich zufällig gemacht habe bei meinen bis jetzt noch vergeblichen Versuchen, Propylen in Trimethylen zu verwandeln.

[1]) Gasometrische Methoden, Verbrennung.

[2]) Gasometrische Methoden (3. Aufl.) 113, 1900.

Meine Versuche sind ausgeführt in einem Doyereschen Eudiometer mit der Vorrichtung zur elektrolytischen Knallgaserzeugung. Zu einem bestimmten Volumen Propylen wurden zunehmende Volumina Knallgas zugesetzt, bis das Gasgemisch sich durch elektrische Funken entzünden liess. Gewöhnlich nahm ich 5 ccm Propylen; nach jedesmaligem Zusatz von 5 ccm Knallgas prüfte ich das Gasgemisch auf Entzündlichkeit, nachdem ich den Gasen Zeit genug überlassen hatte, ineinander zu diffundieren; die in meinem Apparate dazu nötige Zeit habe ich durch vorläufige Versuche bestimmt. Einige einfache mechanische Manipulationen begünstigen die rasche und vollständige Mischung der Gase. Es zeigte sich bei mehreren Versuchen, dass das Gasgemisch nicht eher entzündlich wird, bis auf 5 ccm Propylen 45 ccm Knallgas vorhanden sind. Es ist also das Vorhandensein von 11—12 % Propylen genug, um die Endzündlichkeit des Knallgases aufzuheben. Ganz ebenso wirkt auf die Entzündlichkeit des Knallgases Trimethylen. Von Methan ist dazu das doppelte Volumen (22—24 %) nötig; von Acetylen sind 50 % noch nicht hinreichend. Es ist augenscheinlich, dass 12—24 % Kohlenwasserstoffe nicht im stande sind, die Verbrennungstemperatur des Knallgases unter die Entzündungstemperatur desselben herabzudrücken. Es sind zur Erklärung des angegebenen Verhaltens einiger Gasgemische andere Gesichtspunkte nötig.

Einiges Licht über diese Erscheinungen wirft die Analyse der Verbrennungsprodukte. Nach der Verpuffung des Gemisches von 5 ccm Propylen mit 45 ccm Knallgas erfolgt nur eine kleine Volumänderung: es vermindert sich das Volum höchstens auf 5 ccm. Nimmt man 5 bis 15 ccm Knallgas mehr (also 50—65 ccm Knallgas auf 5 ccm Propylen), so ist die Volumverminderung um ebensoviel grösser. Die Analyse der Gase zeigt nun, dass obgleich kein Propylen mehr vorhanden ist, doch keine Kohlensäure in nennenswerter Quantität entstanden ist. Besonders ist das der Fall bei dem Grenzverhältnisse für die Entzündlichkeit des Gemisches. Der Sauerstoff ist bei der Verbrennung vollständig verbraucht, so dass das Gasgemisch wesentlich nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Diese Beobachtungen zeigen, dass in dem Grenzfalle der Wasserstoff des Knallgases intakt bleibt, und Sauerstoff nur Propylen zu Kohlenoxyd und Wasser verbrennt. Es ist bemerkenswert, dass die Verbrennung des Propylens in diesen Verhältnissen nicht eher vor sich geht, als bis das nötige Volumen Sauerstoff vorhanden ist: 5 ccm Propylen brauchen zur Verbrennung (zu Kohlenoxyd und Wasser) 15 ccm Sauerstoff, folglich 45 ccm Knallgas. Das gleiche Volumen Methan braucht zur Verbrennung die Hälfte des Sauerstoffs, und wirklich erfolgt

die Verpuffung des Methans mit dem Knallgase schon mit 25 ccm davon auf 5 ccm Methan. Die Verbrennungsprodukte bestehen auch in diesem Falle wesentlich nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Acetylen ist eine stark endothermische Verbindung und verhält sich anders: die Verpuffung erfolgt schon bei einer zur Verbrennung nicht hinreichenden Menge von Knallgas, es bildet sich Kohlenoxyd, aber ein Teil des Acetylens zersetzt sich dabei unter Abscheidung von Kohle.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen sind andere Vorstellungen und Gesichtspunkte nötig, ausser denen, die Bunsen aufgestellt hat. Besonders ist merkwürdig die Wahl, die Sauerstoff ausübt zwischen Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Berthelots thermochemisches Prinzip der grössten Arbeit trifft hier nicht zu, weil die Reaktion $6H_2 + 3O_2 = 6H_2O$ mehr Wärme erzeugt als die Reaktion $C_3H_6 + 3O_2 = 3CO + 3H_2O$. Ich glaube, dass die einzig mögliche Erklärung dieser Erscheinungen darin besteht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mit Kohlenwasserstoffen viel grösser ist, als dieselbe mit Wasserstoff, so dass in kurzer Zeit verhältnismässig weit mehr Kohlenwasserstoff verbrennt als Wasserstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Systeme $C_3H_6 + 3O_2$ und $6H_2 + 3O_2$ direkt zu bestimmen (um meine Annahme zu bekräftigen), wäre überflüssig, weil auf die Reaktionsgeschwindigkeit die Gegenwart anderer Stoffe (was in meinen Versuchen der Fall ist) von Einfluss ist. Dass 12 % Propylen die Endzündlichkeit des Knallgases aufheben, ist wiederum der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gegenwart anderer Stoffe zuzuschreiben. Hiermit sind wir also auf dem Gebiete der katalytischen Erscheinungen.

Odessa, Chemisches Laboratorium der Neuruss. Universität.

1/14. Juli 1900.

Eine neue Auffassung vom thermischen Drucke und eine Theorie der Lösungen[1]).

Von

G. N. Lewis.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Einleitung.

Für das Verständnis aller Arten des physikalisch-chemischen Gleichgewichts ist eine nähere Einsicht in die Natur der Zustände im Inneren einer homogenen Phase erforderlich. Die vorliegende Abhandlung hat zum Zwecke, dieses Problem im Lichte einer neuen Theorie zu betrachten, die, trotzdem sie mit einigen jetzt für richtig gehaltenen Prinzipien im Widerspruche steht, sich durch ihre Einfachheit und die Fähigkeit empfiehlt, mit der sie mehrere wichtige Erscheinungen erklärt, die bisher noch keine genügende Deutung gefunden hatten.

Die Theorie ergiebt sich aus der Betrachtung gewisser bemerkenswerter allgemeiner Gesetze, welche sich auf ein heterogenes Gleichgewicht beziehen, dessen verschiedene Phasen verschiedenen Drucken unterliegen. Diese Gesetze sollen in dem ersten Teile dieser Abhandlung erörtert werden, während im zweiten Teile dann gezeigt werden soll, dass sie sich alle aus einer einzigen einfachen Annahme erklären lassen. Im dritten Teile endlich wird dargelegt werden, dass diese selbe Annahme zur Erklärung der Gesetze bei verdünnten Lösungen allein ausreichend ist. Im letzten Teile werden andere Folgerungen der neuen Theorie besprochen werden, insonderheit in Bezug auf die Theorie von van der Waals.

I. Die Wirkung des Druckes auf das Bestreben, aus einer Phase in eine andere überzutreten.

Es ist von mehreren Forschern[2]) gezeigt worden, dass in einer Anzahl von Fällen des heterogenen Gleichgewichts, sobald der Druck

[1]) Deutsch von E. Brauer.

[2]) Poynting, Phil. Mag. (5) **12**, 32 (1881). — Schiller, Wied. Ann. **53**, 396 (1894). — Hall, Journ. of Phys. Chem. **3**, 452 (1899).

auf nur eine der Phasen geändert wird, eine Verschiebung des Gleichgewichts eintritt, die leicht berechnet werden kann. Ehe aber die allgemeine Besprechung des Problems aufgenommen wird, die dann zu bemerkenswerten und lehrreichen Ergebnissen führen wird, soll zuerst ein einfaches Beispiel betrachtet werden, nämlich die Frage nach dem Einflusse, den eine Änderung des Gesamtdruckes an der Oberfläche einer Flüssigkeit auf deren Dampfdruck besitzt.

Fig. 1 stellt einen ringförmigen Hohlraum dar, der eine Flüssigkeit X in dem Teile BCD und Dampf von X im übrigen Teile enthält. In dem Raume DE befindet sich eine unendlich dünne Schicht eines indifferenten und unlöslichen Gases, das durch eine Membran bei E, die nur für den Dampf X durchlässig ist, daran gehindert wird, in den Raum ABE hinein zu diffundieren. Das so eingeschlossene Gas übt auf die Flüssigkeit bei D einen Druck aus und erzeugt einen Höhenunterschied dH zwischen B und D[1]). Dieser Druck muss aber einen Einfluss auf den Dampfdruck der Flüssigkeit haben, denn wegen seiner Schwere ist der Druck des Dampfes bei D grösser als bei B; da nun die Flüssigkeit an beiden Stellen mit dem Dampf im Gleichgewicht ist, so ist der Dampfdruck der Flüssigkeit D grösser als bei B. Bezeichnet dP_1 den Unterschied der Dampfdrucke bei B und D, und ist s_1 das spezifische Gewicht des Dampfes, so gilt:

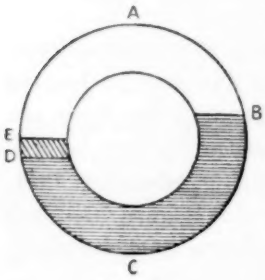


Fig. 1.

$$dP_1 = s_1 dH.$$

Stellt dP_2 den Unterschied der Gesamtdrucke auf die Flüssigkeit bei B und D, und s_2 das spezifische Gewicht der Flüssigkeit dar, so ist:

$$dP_2 = s_2 dH.$$

Aus den beiden Gleichungen ergiebt sich:

$$\frac{dP_1}{dP_2} = \frac{s_1}{s_2},$$

oder, wenn mit σ_1 und σ_2 die spezifischen Volume des Dampfes und

[1]) Man hat gegen diese Art von Beweisen Einwände gemacht; so könnte in diesem Falle gesagt werden, dass in Wirklichkeit die Flüssigkeit von B durch den Raum darüber nach E hinüber destilliert. Wenn dies auch geschieht, so thut der Umstand doch dem Beweise keinen Abbruch, denn es ist nicht notwendig, dass er eintritt. Wird EA frei von Flüssigkeitströpfchen gehalten, so ist das System völlig im Gleichgewichte, dem Gleichgewichte der Übersättigung. Dass ein anderes stabileres Gleichgewicht möglich ist, kommt nicht in Betracht.

der Flüssigkeit bezeichnet werden:

$$\frac{dP_1}{dP_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \qquad (1)$$

Danach wird im allgemeinen eine Vermehrung des Gesamtdruckes auf eine Flüssigkeit auch deren Dampfdruck vergrössern, und das Verhältnis beider Zunahmen wird gleich sein dem Verhältnis der spezifischen Gewichte von Flüssigkeit und Dampf. Diese Beziehung, welche bisher in mannigfaltiger Gestalt mehrfach aufgestellt worden ist, hat eine Wichtigkeit, die bisher übersehen wurde, wahrscheinlich deshalb, weil unter gewöhnlichen Umständen die berechnete Wirkung auf den Dampfdruck für die Messung zu klein ist, und auch deshalb, weil das Resultat gewöhnlich unter der Annahme der Gültigkeit des Gasgesetzes erhalten wurde, wodurch nur eine Annäherung erreicht wird.

Obgleich für gewöhnlich der Wert der Wirkung ziemlich klein ausfällt, muss er doch in manchen Fällen von grossem Einfluss sein. Gleichung (1) lehrt, dass die Wirkung des äusseren Druckes auf den Dampfdruck von den relativen Dichten von Dampf und Flüssigkeit abhängt. Daher wird für die Flüssigkeit mit hohem Molekulargewicht die Wirkung in der Regel beträchtlich sein, ebenso im Falle einer Flüssigkeit, deren Dampf unter hohem Drucke steht. Besonders aber muss die Wirkung beim Studium der kritischen Erscheinungen und des Einflusses fremder Stoffe auf die Bestimmung der kritischen Konstanten untersucht werden; denn beim kritischen Punkt werden die Dichten von Flüssigkeit und Dampf identisch. Der Beweis der Gleichung (1), die oben gegeben wurde, lehrt, dass ihre Gültigkeit auf keinerlei besonderen Annahmen über die Natur der betrachteten Phasen beruht. Es liegt die Vermutung nahe, dass Gleichung (1) ein einfacher Fall eines allgemeinen Gesetzes ist, das man auf alle heterogenen Gleichgewichte anwenden kann. Dass dies der Fall ist, soll im folgenden gezeigt werden.

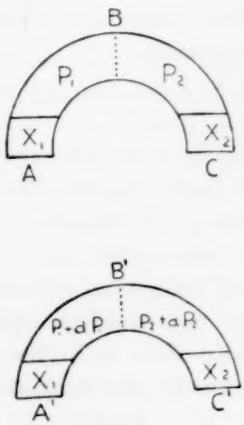


Fig. 2.

In Fig. 2 stellen ABC und $A'B'C'$ zwei ähnliche Hohlräume dar. Im ersten seien X_1 und X_2 zwei verschiedene Phasen eines einfachen Stoffes X; mit P_1 und P_2 werden die Drucke bezeichnet, die ein indifferentes Gas auf beiden Seiten ausübt, und die so gross sind, dass Gleichgewicht besteht; B ist eine Membran, die allein für den Dampf von X durch-

lässig ist. Die spezifischen Volume in den Phasen X_1 und X_2 sind σ_1 und σ_2. Das Gefäss $A'B'C'$ ist genau dasselbe wie ABC, nur dass hier ein anderes Gleichgewicht vorhanden ist, bei dem die Drucke auf die Phasen X_1 und X_2: $P_1 + dP_1$ und $P_2 + dP_2$ und die spezifischen Volume $\sigma_1 - d\sigma_1$ und $\sigma_2 - d\sigma_2$ sind.

Es werde nun der folgende umkehrbare und isotherme Kreisprozess ausgeführt. 1. Es wird die Menge von 1 g von X_1 von A beim Drucke P_1 entnommen; 2. sie wird bis zum Drucke $P_1 + dP_1$ zusammengepresst und 3. in das andere Gefäss bei A' gegen den Druck $P_1 + dP_1$ gebracht. 4. Die Menge 1 g von X_2 wird aus dem zweiten Gefässe bei C' unter dem Drucke $P_2 + dP_2$ entnommen; 5. man lässt sie sich auf den Druck P_2 ausdehnen und bringt sie 6. in das erste Gefäss bei C gegen den Druck P_2.

Das System wird jetzt durch innere Ausgleichung seinem früheren Zustand wieder annehmen. Die bei den verschiedenen Schritten geleisteten Arbeiten betragen:

$$\begin{aligned} W_1 &= P_1\sigma_1, \\ W_2 &= -P_1 d\sigma_1, \\ W_3 &= -(P_1 + dP_1)(\sigma_1 - d\sigma_1), \\ W_4 &= (P_2 + dP_2)(\sigma_2 - d\sigma_2), \\ W_5 &= P_2 d\sigma_2, \\ W_6 &= -P_2\sigma_2. \end{aligned}$$

Nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik muss die Summe aller dieser Ausdrücke gleich Null sein, und wir erhalten daher die Gleichung:

$$\sigma_2 dP_2 - \sigma_1 dP_1 = 0, \text{ oder } \frac{dP_2}{dP_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}. \qquad (2)$$

Der Sinn der Gleichung liegt auf der Hand. Wenn unter irgend welchen Bedingungen zwei Phasen eines Stoffes im Gleichgewichte sind, und der Druck auf die eine Phase wird vermehrt, so muss zur Erhaltung des Gleichgewichts auch der Druck auf die andere Phase vergrössert werden, und zwar muss sich die zweite Druckänderung zur ersten verhalten wie sich das spezifische Volum der ersten Phase zu dem der zweiten verhält. Sind z. B. Eis und Wasser bei Atmosphärendruck im Gleichgewichte, und wird ein weiterer Druck von einer Atmosphäre auf das Eis allein ausgeübt, so kann das Gleichgewicht dadurch erhalten werden, dass man auf das Wasser einen Überdruck von 1·09 Atmosphären einwirken lässt, weil 1·09 das Verhältnis der spezifischen Volume von Eis und Wasser ist.

Das oben angegebene Gesetz ist ohne irgend welche Annahme abgeleitet worden; es gründet sich einzig auf den zweiten Hauptsatz. Es muss daher in demselben Masse wie dieser als ein allgemeines und genaues Naturgesetz angesehen werden. Man kann es noch in einer anderen Form wiedergeben.

Es besteht für die Teilchen jeder Phase ein Bestreben, in eine andere Phase überzutreten. In einem späteren Teile wird eine Funktion ψ so definiert werden, dass sie dieses Bestreben darstellt. Hier genügt es, ψ als eine Grösse zu betrachten, die in beiden Phasen denselben Wert hat, wenn Gleichgewicht vorhanden ist; ist dies nicht der Fall, so soll ψ in der weniger stabilen Phase grösser sein. Werden nun zwei Phasen im Gleichgewichte unendlich kleinen Druckänderungen unterworfen, wodurch ein anderes Gleichgewicht entsteht, so können wir schreiben:

$$d\psi_1 = d\psi_2,$$

oder anders:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial P_1} dP_1 = \frac{\partial \psi_2}{\partial P_2} dP_2,$$

worin ∂ das partielle Differential bedeutet. Mit Rücksicht auf Gleichung (2) ergiebt sich schliesslich:

$$\frac{\frac{\partial \psi_1}{\partial P_1}}{\frac{\partial \psi_2}{\partial P_2}} = \frac{dP_2}{dP_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}.$$

Allgemein ist also:

$$\frac{\partial \psi}{\partial P} = k\sigma, \tag{3}$$

worin k eine Konstante bedeutet. Das heisst: die Änderung des Übertrittsbestrebens einer Phase mit einer gegebenen Änderung des äusseren Druckes ist dem spezifischen Volum der Phase proportional. Sind z. B. festes und flüssiges Benzol bei einem bestimmten Drucke im Gleichgewichte, und wird dieser Druck vermehrt, so wird das Übertrittsbestreben der Flüssigkeit um einen höheren Betrag vergrössert als das des festen Benzols, nämlich im Verhältnis der spezifischen Volume, 1·13 zu 1·11. Die flüssige Phase verschwindet daher völlig. Beim Wasser und Eis, wo die flüssige Phase dichter ist als die feste, ist die Erscheinung gerade entgegengesetzt. Das oben gegebene Gesetz drückt also quantitativ aus, was das Prinzip von Le Chatelier qualitativ bestimmt.

Im Vorangehenden war nur von den verschiedenen Phasen eines einzigen Stoffes die Rede, nicht aber von einem Gemisch; es ist aber dieselbe Art des Beweises und daher auch dasselbe Gesetz auf alle

Fälle anwendbar, in denen die in Betracht gezogenen Phasen unter den Bedingungen des vorhandenen Gleichgewichts[1]) sich vollständig in einen einzigen Stoff umwandeln lasse, wobei es gleichgültig ist, ob dieser ein einheitlicher Stoff ist oder ein Gemisch.

Die Gleichungen (1), (2) und (3) sind deshalb auf alle Fälle anwendbar, in denen Association, Dissociation, Polymerisation oder Isomerisation vorkommt, vorausgesetzt, dass alle diese molekularen Vorstellungen miteinander im Gleichgewichte sind.

Der Vollständigkeit halber soll zunächst die entsprechende Erscheinung für andere Gemische untersucht werden.

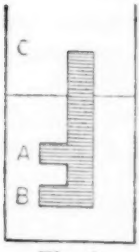


Fig. 3.

Das Rohr CAB (Fig. 3) enthalte ein homogenes Flüssigkeitsgemisch und das äussere Gefäss eine der reinen Flüssigkeiten X allein. A und B stellen zwei Membranen vor, die für X allein durchlässig sind. Wenn auf das Rohr ein Druck ausgeübt wird, so dass X bei A weder ein-, noch austritt, dann wird auch bei B Gleichgewicht sein, denn sonst käme ein ununterbrochener Kreislauf zustande, in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik. Das Übertrittsbestreben von X ist bei A und auch bei B innen und aussen gleich, d. h. es ist Gleichgewicht an beiden Stellen; die Druckunterschiede aber zwischen A und B, welche die Grösse dieses Bestrebens bedingen, sind innen und aussen verschieden. Bezeichnet dH die Höhe AB, und sind die spezifischen Gewichte des Gemisches und der reinen Flüssigkeit S_1 und S_2, dann betragen die Druckänderungen $S_1 dH$ innerhalb und $S_2 dH$ ausserhalb des Rohres. Stellen dP_1 und dP_2 die entsprechenden Druckänderungen dar, so ist:

$$\frac{dP_1}{dP_2} = \frac{S_1}{S_2} \quad \text{oder} \quad \frac{dP_1}{dP_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}.$$

Das ist wieder die Gleichung (2), und beim ersten Anblick scheint es, dass der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen für den Fall eines Gemisches ebenso einfach ist wie bei einheitlichen Stoffen. Doch ist die Sache gewöhnlich viel verwickelter.

[1]) Dieser Zusatz ist notwendig. Nicht nur müssen die verschiedenen Phasen dieselbe Zusammensetzung haben. Es ist hierbei auch ein System, das aus Wasser und einer Gasphase mit Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalenten Mengen besteht, verschieden von einem System, dessen feste Phase Ammoniumsulfhydrat ist, und dessen Gasphase Ammoniak und Schwefelwasserstoff in äquivalenten Mengen ist. Das letztere unterliegt der oben ausgesprochenen Bedingung, das erstere System nicht.

In dem oben angeführten Beispiel ändert sich das Übertrittsbestreben von X nicht nur wegen der Druckänderung, sondern auch deshalb, weil im allgemeinen zwischen A und B eine Änderung in der Zusammensetzung des Gemisches statthat, mit anderen Worten: die Konzentration von X ist an den Stellen A und B verschieden[1]). Besteht überdies in dem Gemische chemisches Gleichgewicht, so wird die chemische Reaktion bei A oder bei B vollständiger verlaufen sein, je nachdem das Gesamtvolum bei der Reaktion sich vergrössert oder verkleinert. Wegen dieser Verwickelung muss das weitere Studium der Gemische, obgleich es sehr interessant ist, aufgeschoben werden, da es für die gegenwärtige Abhandlung nicht wesentlich ist.

II. Der thermische Druck.

Wenn wir wieder die Gesetze betrachten, die für die verschiedenen Phasen eines einheitlichen Stoffes gelten und wie sie durch Gleichung (1), (2) und (3) ausgedrückt sind, so lässt ihre ausserordentliche Einfachheit und Allgemeinheit vermuten, dass eine gleich einfache physikalische Erklärung möglich ist. Wie wir schon gesehen haben, bringt ein Zuwachs in dem äusseren Drucke einen solchen auch in dem Bestreben eines Stoffes hervor, eine Phase zu verlassen. Der Druck kann dies Bestreben einzig dadurch beeinflussen, dass er die Zustände in der Phase ändert. Wir wollen diese Zustände kurz erörtern.

Wir denken uns im Inneren einer Phase von unbegrenzter Ausdehnung, die der Schwere nicht unterworfen sein mag, eine Scheidewand von unendlich kleiner Dicke, d. h. eine mathematische Ebene. Dann hat man Grund anzunehmen, dass auf jede Seite dieser Wand ein Druck ausgeübt wird, der von der Temperatur abhängt, und der im allgemeinen von dem Drucke, der an der Oberfläche der Phase zur Beobachtung kommt, verschieden sein wird. Dieser Innendruck soll der thermische Druck der Phase genannt werden. Er würde, in den hypothetischen Anschauungen der kinetischen Gastheorie ausgedrückt, gleich sein der Anzahl Molekeln, die in der Zeiteinheit von der einen Seite zur anderen durch den Querschnitt Eins hindurchgehen, multipliziert mit der doppelten mittleren Bewegungsgrösse jeder Molekel in der Senkrechten gegen die Durchgangsebene.

In der Gleichung von van der Waals wird der thermische Druck durch die Grösse $\frac{RT}{v-b}$ veranschaulicht; sie stellt, falls die Theorie von

[1]) Vergl. Gouy und Chaperon, Ann. Chim. Phys. (6) 12, 384 (1887).

van der Waals richtig ist, den thermischen Druck eines gedrückten Gases dar. Thermischer Druck ist also der Druck infolge von Wärme, im Gegensatz zu demjenigen Drucke, der durch anziehende oder abstossende Kräfte erzeugt wird.

Der thatsächliche, an der Oberfläche einer Phase beobachtete Druck kann gleich dem thermischen Drucke gesetzt werden, vermehrt oder vermindert um die Resultante aller anderen abstossenden oder anziehenden Kräfte, die in der Phase wirken. Diese Resultante möge der Anziehungsdruck genannt und mit α bezeichnet werden; er sei positiv, wenn es eine anziehende Kraft, negativ, wenn es eine abstossende Kraft ist. Wird der thermische Druck mit β bezeichnet, so haben wir die Gleichung:

$$\beta - \alpha = P, \tag{4}$$

worin P den äusseren Druck darstellt. Mit Gleichung (3) vereinigt ergiebt diese Gleichung (4):

$$\frac{d\psi}{d(\beta - \alpha)} = k\sigma, \tag{5}$$

d. h. das Bestreben eines Stoffes, aus einer Phase in eine andere überzutreten, wird um so grösser, je grösser der thermische Druck, und je kleiner der Anziehungsdruck wird. In manchen Fällen wird eine kleine Änderung des Druckes eine grosse Änderung sowohl von β wie von α bewirken, in anderen Fällen nur sehr kleine Änderungen von beiden. Die relative Änderung von β gegen α wird manchmal sehr gross, manchmal wieder sehr klein sein. Im allgemeinen ist die Funktion ψ nicht von den absoluten Werten von β und α abhängig, sondern von deren Differenz; und wir können aus der Allgemeinheit der Gleichung (5) den Schluss ziehen, dass sie nicht nur dann gilt, wenn β und α durch den äusseren Druck geändert werden, sondern dass ganz allgemein eine Änderung von β oder α — aus welchem Grunde, ist gleichgültig — die Grösse ψ nur dann beeinflussen wird, wenn sie die Differenz $\beta - \alpha$ verändert, und dass eine Änderung von β, die von einer gleichgrossen Änderung von α begleitet wird, keinen Einfluss auf ψ hat, da eine Wirkung die andere aufhebt. Dies wird eine notwendige Forderung in der Auseinandersetzung der folgenden Theorie bilden.

Wir wollen ein System betrachten, dass aus einer flüssigen oder festen Phase und ihrem Dampfe bestehen möge, und zwar sollen solche Bedingungen herrschen, dass der Dampf den Gesetzen eines vollkommenen Gases gehorcht. Wenn wir in Gleichung (1) $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ ersetzen durch $\frac{v_2}{v_1}$, den Quotienten der Molekularvolume, wenn wir ferner schreiben $v_1 = \frac{RT}{P_1}$, wo R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist, so

erhalten wir:

$$\frac{dP_1}{dP_2} = \frac{v_2}{v_1}; \text{ oder } \frac{dP_1}{dP_2} = \frac{P_1 v_2}{RT}; \text{ oder } \frac{dP_1}{P_1} = \frac{dP_2}{\left(\frac{RT}{v_2}\right)}. \quad (6)$$

Diese Gleichung drückt das sehr bemerkenswerte Ergebnis aus, dass die Dampfdruckänderung sich zum gesamten Dampfdruck verhält wie die Änderung des äusseren Druckes auf die feste oder flüssige Phase zu dem Drucke, den die Phase als vollkommenes Gas ausüben würde. Dies kann mit Hilfe der Gleichung (4) auch in folgender Gestalt wiedergegeben werden:

$$\frac{dP_1}{P_1} = \frac{d(\beta_2 - \alpha_2)}{\left(\frac{RT}{v_2}\right)}. \quad (7)$$

Um eine Erklärung dieser Beziehung zu erhalten, wollen wir zunächst einen Fall betrachten, wo die Änderung von α_2 gegen die Änderung von β_2 vernachlässigt werden kann. Das ist soviel als: β_2 ändert sich, während α_2 konstant bleibt. Da die Anziehungskräfte konstant sind, so kann a priori vorausgesagt werden, dass der Dampfdruck dem thermischen Drucke β_2 proportional sein muss; besonders wenn man sich auf den Gesichtspunkt der kinetischen Gastheorie stellt; denn dort nimmt man an, dass der Dampfdruck einerseits von der Möglichkeit, die eine Molekel hat, aus der in Frage stehenden Phase zu entweichen, und andererseits von der Zahl der Molekeln in der Sekunde abhängt, für welche diese Möglichkeit vorhanden ist. Diese letztere wird ihrerseits für jede Molekel erstens von ihrer Bewegungsgrösse und zweitens von den verschiedenen Einflüssen abhängen, die ihre Bewegung nach aussen verzögern. Diese Einflüsse sind die mancherlei anziehenden Kräfte, die in die Grösse α_2 zusammengefasst wurden. Daher kann bei einer isothermen Änderung, bei der α_2 konstant bleibt, weder die Bewegungsgrösse[1]), noch der verzögernde Einfluss variieren, und der Dampfdruck wird dann der Anzahl der Molekeln proportional sein, die in der Sekunde durch die Oberfläche gehen, d. h. sie wird dem thermischen Drucke proportional sein. Daher ist:

$$P_1 = k\beta_2; \text{ oder } \frac{dP_1}{P_2} = \frac{d\beta_2}{\beta_2}. \quad (8)$$

Nehmen wir weiterhin in dem allgemeinen Falle, dass sowohl β_2 wie α_2 sich ändert, wie auf S. 350 an, dass gleiche Änderungen von β_2 und α_2 gleiche und entgegengesetzte Wirkungen auf den Dampfdruck

[1]) Ob diese Grösse ganz konstant ist, soll weiter unten betrachtet werden.

hervorbringen, dann sollten wir erwarten, dass die Dampfdruckänderung sich zum Gesamtdampfdruck verhalten müsse wie die wirkliche Änderung des thermischen Druckes zum gesamten thermischen Drucke, wobei unter „wirklicher Änderung" von β_2 die Änderung von β_2 verstanden werden soll, welche jene übersteigt, die eine Änderung von α_2 gerade aufhebt. Das ist aber:

$$\frac{dP_1}{P_1} = \frac{d(\beta_2 - \alpha_2)}{\beta_2}. \tag{9}$$

Vergleicht man diese Gleichung, die kinetischen Betrachtungen entstammt, mit der thermodynamisch abgeleiteten, nämlich Gleichung (7):

$$\frac{dP_1}{P_1} = \frac{d(\beta_2 - \alpha_2)}{\left(\frac{RT}{v_2}\right)},$$

so ist klar, dass die einzige Annahme, die die beiden Gleichungen zur Übereinstimmung bringt, die folgende ist: Der thermische Druck einer Phase ist gleich dem Drucke, den der Stoff ausüben würde, wenn er sich unter denselben Bedingungen wie ein vollkommenes Gas verhielte.

Es kann gegen diese Annahme wahrhaftig nicht der Einwand erhoben werden, dass sie nicht genügend einfach sei; aber ist sie vielleicht zu einfach? Was ist aus dem Korrektionsgliede b der Gleichung von van der Waals geworden, ganz zu schweigen von den Komplikationen, die in einer flüssigen oder festen Phase vorhanden sein mögen. Es muss zugestanden werden, dass die oben gemachte Annahme beim ersten Anblick absurd einfach und ganz unwahrscheinlich aussieht. Ich werde jedoch darzuthun versuchen, dass sie nicht nur den Thatsachen nicht widerspricht, sondern dass sie auch vielmehr Thatsachen erklären kann, als wir schon besprochen haben. Andererseits scheint diese Annahme vollständig unvereinbar mit einem Grundsatze der kinetischen Theorie; sie ist aber unmittelbar aus dieser Theorie ableitbar, wenn die letztere in einer jetzt zu besprechenden Weise abgeändert wird.

In der kinetischen Gastheorie sind zwei Grössen von grundlegender Wichtigkeit, die eine ist die kinetische Energie einer Molekel, die durch den Ausdruck $\frac{1}{2} mu^2$ dargestellt wird, worin m die Masse und u die Geschwindigkeit der Molekel bezeichnet; die andere ist thermischer Druck genannt worden, sie ist $mu.n$ proportional, d. h. dem Produkt von mu, der Bewegungsgrösse, und n, der Zahl der Molekeln, deren Schwerpunkte in einer Sekunde durch die Flächeneinheit gehen. In einem

vollkommenen Gase ist n proportional u; daher sind die kinetische Energie und der thermische Druck dann einander und der Grösse mu^2 proportional. In Stoffen jedoch, die von der Definition eines vollkommenen Gases abweichen, wird wohl die kinetische Energie noch mu^2 proportional sein; der Ausdruck $(mu)n$ aber wird nur dann mu^2 proportional sein, wenn n proportional u ist, und dies wird nur der Fall sein. wenn sich die Molekeln beim Zusammenstoss wie vollkommen elastische, mathematische Teilchen verhalten, oder anders, wenn kein Korrektionsglied entsprechend der Grösse b von van der Waals vorhanden ist.

In der kinetischen Gastheorie wird gezeigt, dass die Temperatur durch mu^2 gemessen werden soll, und es ist bis jetzt bei jedem Versuche, die Theorie auf weniger einfache Zustände der Stoffe anwendbar zu machen, die Hauptannahme die gewesen, dass die kinetische Energie der fortschreitenden Molekel proportional der absoluten Temperatur sein soll. Ich schlage jetzt vor, diese Annahme ganz zu verwerfen und dafür die Annahme einzuführen, die Temperatur werde in allen Fällen durch die Grösse $(mu)n$ oder den thermischen Druck gemessen; oder klarer ausgedrückt: anstatt anzuehmen, dass die kinetische Energie einer beliebigen Stoffmolekel dieselbe sei wie die eines vollkommenen Gases, während die Grösse $(mu)n$ in irgend welcher Weise variieren möge, soll jetzt angenommen werden, dass die Grösse $(mu)n$ für irgend einen Stoff dieselbe sei, als sie sein würde, wenn der Stoff ein ideales Gas wäre, und dass bei einer Temperatur die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Molekel verschieden sein kann.

Dieser Vorschlag erscheint weniger umstürzend, wenn man bedenkt, dass in dem einzigen Falle, wo die kinetische Gastheorie völlig genügt, nämlich beim idealen Gase, die beiden Annahmen identisch werden, und die Änderung daher in keiner Weise die kinetische Erklärung aller Erscheinungen bei Gasen beeinflusst. Die einzige andere Verwendung der kinetischen Gastheorie, die einigen Erfolg gehabt hat, die Gleichung von van der Waals, wird später mit Bezug auf diese neue kinetische Anschauung erörtert werden.

Inzwischen ist es notwendig, zu überlegen, welcher theoretische Vorteil durch die Annahme der vorgeschlagenen Abänderung gewonnen werden kann. Jenachdem wir uns mit einem einfachen Stoffe oder mit einem Gemische beschäftigen, wird die Grösse $(mu)n$ dem gesamten thermischen Drucke proportional sein oder dem thermischen Partialdrucke einer Molekelart, wenn wir so denjenigen Druck bezeichnen, der aufgefasst werden kann, als werde er auf jeder Seite einer unendlich dünnen Scheidewand im Inneren einer homogenen Phase durch die

Molekeln jener besonderen Molekelart ausgeübt. Der auf S. 352 angeführte Grundsatz des thermischen Druckes kann in der Form einer Gleichung geschrieben werden, wie:

$$\beta = \frac{nRT}{V}, \tag{10}$$

wo β der partielle oder gesamte thermische Druck einer Molekelart ist; n ist die Zahl der Grammmolekeln dieser Art; R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und V das gesamte eingenommene Volum.

Dieser Gedanke könnte anders auch durch eine Erweiterung der Avogadroschen Regel ausgedrückt werden, etwa so: Alle Stoffe haben bei gleicher Temperatur und gleichem thermischen Drucke die gleiche Zahl Molekeln in der Volumeinheit.

Gleichung (10), die, wenn sie richtig ist, ein allgemeines Naturgesetz ausdrückt, muss der ausgedehntesten Anwendung fähig sein. Im nächsten Abschnitte soll gezeigt werden, wie unter der Annahme der Richtigkeit dieser Gleichung und ohne irgend eine andere Hypothese es möglich ist, alle Gesetze der verdünnten Lösungen abzuleiten. Es wird gut sein zu betonen, dass unter der Annahme von Gleichung (10), deren Übereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie nur gezeigt wurde, um sie wahrscheinlicher erscheinen zu lassen, es ganz unnötig ist, irgend eine kinetische Ansicht heranzuziehen.

III. Eine Theorie der Lösungen.

Trotz der Einfachheit der Erscheinungen bei Lösungen haben sie bis jetzt noch keine völlig zureichende Erklärung gefunden. Thatsächlich sind bei einigen Erklärungen Annahmen gemacht worden, die in sich unwahrscheinlich sind. In der hier dargestellten Theorie der Lösungen wird es nicht nötig sein vorauszusetzen, dass der gelöste Stoff sich chemisch mit dem Lösungsmittel auf irgend eine Weise verbindet oder nicht verbindet. Man hat nur nötig anzunehmen, dass, wenn n Grammmolekeln eines Stoffes in einem Lösungsmittel gelöst werden, in der Lösung noch n Grammmolekeln von etwas von dem Lösungsmittel Verschiedenem vorhanden sei[1]).

[1]) Es ist wahrscheinlich, dass in einigen Fällen „Association" mit dem Lösungsmittel vorhanden ist, in anderen nicht. Ein Krystall, der Krystallwasser enthält, unterscheidet sich nicht von einem Doppelsalz, und da es oft bewiesen worden ist, dass es Doppelsalze auch in Lösung giebt, so ist es wahrscheinlich, dass das Wasser in vielen Molekelkomplexen in Lösung vorhanden ist. So ist es wahrscheinlich, dass, wenn ein Salz eine Anzahl fester Hydrate bildet, alle diese Verbindungen und andere, deren Löslichkeit grösser ist, in der Lösung nach Anteilen

Alle allgemeinen Gesetze der Lösungen leiten sich thermodynamisch von einer von zwei empirischen Gleichungen her, deren jede überdies von der anderen abgeleitet werden kann. Die erste ist das Gesetz von van't Hoff:

$$\Pi = \frac{nRT}{V}, \tag{11}$$

worin Π der osmotische Druck derjenigen Lösung ist, die n Grammmolekeln des gelösten Stoffes in einem Volum V enthält.

Die andere Gleichung lässt sich schreiben:

$$\frac{\psi_1 - \psi_2}{\psi_1} = \frac{n}{n+m}, \tag{12a}$$

oder genauer:

$$-\frac{d\psi}{\psi} = \frac{dn}{m}. \tag{12b}$$

In der Gleichung (12a) stellen n und m die Anzahl Grammmolekeln des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels dar; ψ_1 und ψ_2 bezeichnen das Übertrittsbestreben des Lösungsmittels aus dem reinen Lösungsmittel und das aus der Lösung; in Gleichung (12b) stellt $d\psi$ die Änderung in dem Übertrittsbestreben des Lösungsmittels dar, wenn dn Grammmolekeln eines Stoffes darin gelöst wurden. Um die Gleichungen vollständig zu bestimmen, muss man der Funktion ψ, oder dem Übertrittsbestreben, einen weniger unbestimmten Inhalt geben, als auf Seite 347, dadurch dass das Übertrittsbestreben eines vollkommenen Gases als gleich mit seinem Gasdrucke und dasjenige aus den meisten wirklichen Gasphasen als angenähert gleich dem Partialdruck definiert wird. Gleichung (12b) vereinigt in einfacher Gestalt das Raoultsche Gesetz für die Erniedrigung des Dampfdruckes, das Gesetz von Nernst für die Erniedrigung der Löslichkeit und mittelbar das Gesetz für die Erniedrigung des Gefrierpunktes. Es kann mit Worten folgendermassen ausgedrückt werden: Die relative Verminderung des Übertrittsbestrebens des Lösungsmittels durch das Hinzufügen einer unendlich kleinen Menge des gelösten Stoffes ist gleich dem Verhältnis der Grammmolekeln des gelösten Stoffes und der des Lösungsmittels. Es ist wahrscheinlich, dass Gleichung (12b), die allgemeiner ist als Raoults Gleichung, auch genauer ist; denn es geht aus der hier entwickelten Theorie hervor, dass Raoults Gesetz nur so lange genau ist, als der Dampf des Lösungsmittels den Gasgesetzen gehorcht; Gleichung (12b) aber stellt ein allgemeines Gesetz dar.

vorhanden sind, die stetig mit Konzentration und Temperatur variieren. Andererseits ist es äusserst unwahrscheinlich, dass eine chemische Verbindung eintreten soll, wenn ein Stoff wie Wasserstoffgas in Wasser gelöst wird.

Unsere Aufgabe ist nun, zu zeigen, dass Gleichung (11) und (12) unmittelbar aus der Vorstellung des thermischen Druckes, wie sie in Gleichung (10) vorhanden ist, abgeleitet werden kann. Da der Beweis der gleiche ist, ob unser Ziel die allgemeine Gleichung (12) oder die spezielle Form von Raoult ist, so scheint es aus Gründen der Anschauung gut, zuerst die letztere Gleichung zu entwickeln, und zwar für den einfachen Fall einer Lösung in einem Lösungsmittel, auf dessen Dampf die Gasgesetze angewendet werden können. Wir wollen hierfür theoretisch den Einfluss des gelösten Stoffes auf das Lösungsmittel bestimmen. Diese Wirkung kann in zwei voneinander vollständig unabhängige Wirkungen zerlegt werden; die erste ist die des thermischen Druckes des gelösten Stoffes auf den Zustand des Lösungsmittels (diese kann kinetisch als der Einfluss der blossen Bewegung der gelösten Molekeln dargestellt werden); die zweite ist die Wirkung der Anziehung oder Abstossung des Gelösten auf die Teilchen des Lösenden. Es wird daher die Erörterung vereinfachen, wenn wir diese zwei Wirkungen getrennt besprechen. Wir beginnen mit der letzteren.

Denken wir uns den hypothetischen Fall, dass die Teilchen des Gelösten gleichmässig in einer Lösung verteilt sind und keine andere Wirkung haben als die, die Teilchen des Lösungsmittels anzuziehen, dann wird das Vorhandensein von Gelöstem einzig den Anziehungsdruck des Lösungsmittels nach innen vermehren. Dann wird, um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, entsprechend Gleichung (4):

$$P = \beta - \alpha,$$

da der äussere Druck unverändert bleibt, das Gesamtvolum wegen der neuen Anziehung abnehmen, bis der thermische Druck des Lösungsmittels um denselben Betrag gewachsen ist; wir können daher schreiben:

$$d\beta = d\alpha; \text{ oder } d\beta - d\alpha = 0.$$

Vergleicht man dies mit Gleichung (5) oder (7), so wird klar, dass die Anziehung des Gelösten auf das Lösungsmittel nicht die Ursache für die Erniedrigung des Dampfdruckes in einer Lösung ist, und dass eine blosse Anziehung oder Abstossung zwischen Lösendem und Gelöstem den Dampfdruck des ersteren nicht ändert, weil die Änderung in dem Anziehungsdrucke immer durch eine gleichgrosse Änderung des thermischen Druckes ausgeglichen wird, und diese beiden Änderungen entgegengesetzt gleiche Wirkungen auf den Dampfdruck ausüben. Dieser Schluss wird die Behandlung des zweiten Einflusses des Gelöstem, die Wirkung des thermischen Druckes, vereinfachen; denn da die Anziehung oder Abstossung des Gelösten ohne Wirkung ist, können wir mit vollkommener Allgemeinheit den Fall be-

trachten, in dem die Anziehung oder Abstossung gleich Null ist. Stellt β den Anziehungsdruck und α den thermischen Druck des reinen Lösungsmittels dar, so ändert sich, wenn die Lösung entsteht, das ganze Volum, und β und α ändern sich zu $\beta + d\beta$ und $\alpha + d\alpha$. Der gesamte Anziehungsdruck der Lösung ist $\alpha + d\alpha$; aber der gesamte thermische Druck der Lösung schliesst den partiellen thermischen Druck des Gelösten mit ein, der durch $d\beta'$ bezeichnet werden mag. Die Gleichung der Lösung ist dann:

$$P = (\beta + d\beta + d\beta') - (\alpha + d\alpha). \qquad (13)$$

Vereinigt man diese Gleichung mit derjenigen für das reine Lösungsmittel: $P = \beta - \alpha$,

so erhält man: $$d\beta - d\alpha = -d\beta'. \qquad (14)$$

Nun hängt der Dampfdruck von dem Anziehungsdrucke und dem thermischen Drucke des Lösungsmittels allein ab, entsprechend Gleichung (7), die man schreiben kann:

$$\frac{dP_1}{P_1} = \frac{d(\beta - \alpha)}{\frac{mRT}{V}}.$$

Setzt man Gleichung (14) ein und schreibt noch aus Gleichung (10):

$$d\beta' = \frac{(dn)RT}{V},$$

so erhält man:

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{\frac{(dn)RT}{V}}{\frac{mRT}{V}} = -\frac{dn}{m}.$$

Dies ist ein Ausdruck des Raoultschen Gesetzes, das damit als eine unmittelbare Folge des Prinzips vom thermischen Drucke, wie er durch Gleichung (10) ausgedrückt wird, hingestellt worden ist. Vielleicht erreicht man ein noch innigeres Verständnis der Art und Weise, in welcher der thermische Druck des Gelösten den Dampfdruck des Lösungsmittels beeinflusst, von einem anderen Gesichtspunkte auf einem einfacheren aber nicht so strengen Wege.

In irgend einem reinen Lösungsmittel ist nach Gleichung (5) das Bestreben, in eine andere Phase überzutreten, nicht von den wirklichen Werten des thermischen Druckes und des Anziehungsdruckes abhängig, sondern nur von ihrer Differenz, dem äusseren Drucke. Bei konstantem äusseren Drucke ist das Übertrittsbestreben des Lösungsmittels unter allen Umständen konstant, solange der äussere Druck den Unterschied

zwischen dem thermischen Drucke des Lösungsmittels und seinem Anziehungsdrucke darstellt. Wenn in einer Lösung der thermische Druck des Lösungsmittels gleich wäre dem gesamten thermischen Drucke, würde der Unterschied zwischen diesem und dem Anziehungsdrucke dem äusseren Drucke gleich sein, und das Übertrittsbestreben würde gleich dem des reinen Lösungsmittels unter demselben äusseren Drucke sein. In Wirklichkeit ist der gesamte thermische Druck die Summe der thermischen Partialdrucke von Lösungsmittel und Gelöstem. Daher sollte sich, unter sonst gleichen Umständen, das Übertrittsbestreben zu dem des reinen Lösungsmittels verhalten wie der thermische Partialdruck zu dem gesamten thermischen Drucke. Das ist:

$$\frac{\psi_2}{\psi_1} = \frac{\beta}{\beta + \beta'},$$

worin β der thermische Partialdruck des Lösungsmittels und β' derjenige des gelösten Stoffes ist; nach Gleichung (10) ist aber:

$$\beta' = \frac{nRT}{V}; \quad \beta = \frac{mRT}{V},$$

und daher:

$$\frac{\psi_2}{\psi_1} = \frac{m}{m+n}.$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich:

$$\frac{\psi_1 - \psi_2}{\psi_1} = \frac{n}{m+n}.$$

Das ist aber Gleichung (12a).

Aus dieser geht hervor, dass die Erniedrigung des Dampfdruckes der Löslichkeit und des Gefrierpunktes auf der Thatsache beruhen. dass der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel zusammen den äusseren Druck und den Anziehungsdruck ausmachen. Je grösser unter sonst gleichen Umständen der thermische Druck des Gelösten ist, desto kleiner ist der des Lösungsmittels, und somit vermindert eine Vermehrung des Gelösten das Bestreben des Lösungsmittels, in eine andere Phase überzutreten, ob in die Gasphase, die feste Phase oder in eine zweite flüssige, ist gleichgültig.

Eine Analogie soll diese Erklärung des Raoultschen Gesetzes noch näher bringen und gleichzeitig die Betrachtung des osmotischen Druckes einführen. Wenn wir m Grammmolekeln eines Gases A unter konstantem äusserem Drucke betrachten, so wird dessen Übertrittsbestreben durch ebendiesen Druck gemessen. Werden jetzt n Grammmolekeln eines anderen Gases B hinzugebracht, wobei der äussere Druck konstant bleiben soll, so wird der Partialdruck von A um den Bruch $\frac{n}{m+n}$ seines ursprüng-

lichen Wertes vermindert, und sein Übertrittsbestreben wird in demselben Verhältnis verkleinert sein. Daher gehorchen Lösungen in Gasen ebenfalls der Gleichung (12), und für diesen Fall ist die Erklärung offenbar diejenige, die oben für Lösungen im allgemeinen gegeben wurde.

Wenn wir uns nun den äusseren Druck aussen von dem Gase A erzeugt denken, innen dagegen von A und B, und wenn wir das Äussere und Innere durch eine Membran verbunden denken, die für A allein durchlässig ist, dann wird, weil das Gas A innen einen kleineren Partialdruck hat als draussen, nicht eher Gleichgewicht sich einstellen, als bis das Gas A innen und aussen denselben Druck hat, d. h. bis der Gesamtdruck im Inneren grösser ist als der äussere, der Partialdruck von B. Das ist ein genaues Bild für den osmotischen Druck in Lösungen, und thatsächlich kann für beide dieselbe Erklärung gegeben werden[1]).

Wir wollen eine Lösung und das reine Lösungsmittel bei demselben ursprünglichen äusseren Drucke, getrennt durch eine halbdurchlässige Wand, betrachten. Das Bestreben, aus der Lösung in das Lösungsmittel überzutreten, ist kleiner, wie wir gesehen haben, als das Bestreben, aus dem Lösungsmittel in die Lösung überzugehen. Das Lösungsmittel wird daher in die Lösung fliessen, bis in irgend einer Beziehung das Bestreben ausgeglichen ist. Wir wollen voraussetzen, dass es durch eine Vermehrung des äusseren Druckes auf die Lösung ausgeglichen sei. Dann muss, da die Funktion ψ für das Lösungsmittel infolge des thermischen Druckes der Lösung vermindert worden ist, sie nach Gleichung (14) auf ihren ursprünglichen Wert durch einen äusseren Druck zurückgebracht werden, der jenem thermischen Drucke gleich ist. Mit anderen Worten: der osmotische Druck einer verdünnten Lösung muss dem thermischen Partialdrucke des gelösten Stoffes gleich sein, also:

$$\Pi = \frac{nRT}{V};$$

das ist das Gesetz von van't Hoff. Es kann mathematisch folgendermassen bewiesen werden.

Durch Verallgemeinerung von Gleichung (13) erhalten wir als Gleichung der Lösung, wenn der äussere Druck auf die Lösung variabel ist:

$$P + dP = \beta + d\beta + d\beta' - \alpha - d\alpha; \qquad (15)$$

für das Lösungsmittel gilt:

$$P = \beta - \alpha.$$

[1]) Als diese Abhandlung schon geschrieben war, ist eine ganz ebensolche Aufstellung der Analogie zwischen dem osmotischen Drucke und dem Drucke, den ein Gasgemisch unter den oben angegebenen Bedingungen ausüben würde, von K. Ikeda, Diese Zeitschr. **33**, 280 (1900) gegeben worden.

Vereinigt man beide, so ergiebt sich:

$$dP = d\beta - d\alpha + d\beta'.$$

Im Gleichgewicht, wo das Übertrittsbestreben der Lösung gleich dem des Lösungsmittels ist, gilt:

$$d\beta - d\alpha = 0,$$

und daraus folgt als Gleichung für das osmotische Gleichgewicht:

$$dP = d\beta'.$$

Es ist aber: $dP = d\Pi$

(Π der osmotische Druck) und:

$$d\beta' = \frac{(dn)\,RT}{V},$$

aus Gleichung (10); hieraus ergiebt sich:

$$d\Pi = \frac{(dn)\,RT}{V},$$

die Gleichung van't Hoffs.

Der Schluss, dass ein bestimmter osmotischer Druck und eine gleichgrosse Änderung des äusseren Druckes keinen Einfluss auf das Bestreben eines Lösungsmittel haben, nach einer anderen Phase überzutreten, kann auf eine interessante Weise erprobt werden.

In Fig. 4 stelle A eine reine Flüssigkeit X dar und B eine Lösung in X, deren osmotischer Druck Π sei; C sei der Dampf von X, und D ein indifferentes, unlösliches Gas, das einen Druck gleich Π ausübe. M und M' seien zwei Membranen, die nur für X durchlässig seien. Da der Gasdruck in D dem osmotischen Drucke Π gleich ist, wird kein X durch die Membran M hindurchgehen, daher wird auch kein X von der Lösung zum Lösungsmittel oder umgekehrt destillieren, denn eine solche Destillation würde einen Kreisprozess schliessen, der dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik widerspräche. Deshalb ist der Dampfdruck über einer Lösung derselbe wie über dem reinen Lösungsmittel, wenn die Lösung einen Überdruck erfährt, der dem osmotischen Drucke gleich ist. Die Wirkung des thermischen Druckes eines gelösten Stoffes auf den Dampfdruck des Lösungsmittels kann daher angesehen werden als die Folge eines Zuges auf die Oberfläche der Lösung, die wie eine Verminderung des äusseren Druckes um dieselbe Grösse wirkt.

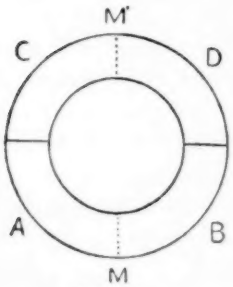


Fig. 4.

IV.

Wenn im Verlaufe der weiteren Untersuchung die Übereinstimmung mit den Beobachtungen beweist, dass das Prinzip des thermischen Druckes, der nach dem Obigen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, in der That ein genaues und allgemeines Gesetz darstellt, dann giebt es wenig physikalisch-chemische Erscheinungen, von denen der thermische Druck nicht einen wichtigen, bestimmenden Faktor bildet; doch wäre jetzt der Versuch einer ganz allgemeinen Anwendung der Theorie verfrüht. Aber es giebt ein Gebiet, wo der hier behandelte Gesichtspunkt im Gegensatze zu einer bekannten und fruchtbaren Theorie steht, der Theorie von van der Waals. Wir werden daher kurz die Beziehungen des thermischen Druckes zur Zustandsgleichung der Flüssigkeiten und Gase und zur Formel von van der Waals erörtern.

Die Gleichungen (4) und (10) geben zusammen eine allgemeine Zustandsgleichung für alle Stoffe:

$$P = \frac{nRT}{V} - a, \qquad \text{oder:} \quad P = \frac{RT}{v} - a, \tag{16}$$

wo n die Gesamtzahl der Grammmolekeln im Volum V ist, und a der Anziehungsdruck, die einzige Grösse darstellt, die nicht unmittelbar bestimmt wird. Sie ist in den meisten Fällen eine komplizierte Funktion des Volums und auch der Temperatur.

Gleichung (16) steht der Theorie von van der Waals unmittelbar darin gegenüber, dass sie keinen Einfluss des sogenannten Kovolums auf den Druck kennt, sonst aber bestreitet sie die Gültigkeit der Gleichung von van der Waals als rein empirische Formel in keiner Weise; denn diese Gleichung kann als ein Ausdruck der Beobachtung ebensogut in irgend einer anderen Form geschrieben werden; z. B. kann statt:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

die rechte Seite ausgeführt und dann die Gleichung geschrieben werden:

$$P = \frac{RT}{v} + RT\left(\frac{b}{v^2} + \frac{b^2}{v^3} + \frac{b^3}{v^4} + \cdots\right) - \frac{a}{v^2}.$$

Dies würde die Form von Gleichung (16) sein, in der:

$$a = RT\left(\frac{b}{v^2} + \frac{b^2}{v^3} + \frac{b^3}{v^4} + \cdots\right) - \frac{a}{v^2}$$

zu setzen wäre. Diese Form für a würde aber nur in dem Falle eine Bedeutung haben, wenn die Gleichung von van der Waals völlig genau wäre; doch hat niemand darauf Anspruch gemacht, und es ist

wahrscheinlich, dass sie nur wegen ihrer annehmbaren theoretischen Basis noch nicht durch eine genauere, rein empirische Gleichung ersetzt worden ist. Wird Gleichung (16) an Stelle der van der Waalsschen Formel als Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten benutzt, dann muss die Form für die Funktion α für jeden Stoff aus einer empirischen Gleichung bestimmt werden; da diese Form aber nicht bekannt ist, so ist es augenblicklich offenbar unmöglich, die Gültigkeit der Formel (16) zu erproben.

Die Kurve für den Anziehungsdruck lässt sich in der PV-Ebene aufzeichnen. Darin stellt eine rechtwinkelige Hyperbel, die in der älteren Theorie nur von idealer Bedeutung war, nämlich die Grenzkurve darstellte, welcher sich die Kurve der Zustandsgleichung in dem Masse näherte, wie der fragliche Stoff dem idealen Gaszustande, nach unserer gegenwärtigen Theorie immer eine wirkliche physikalische Grösse dar, den thermischen Druck. Werden von den Ordinaten dieser Hyperbel die Ordinaten der Kurve der wirklichen Zustandsgleichung abgezogen, so stellen diese Unterschiede nach Gleichung (4) die Ordinaten der Kurve für den Anziehungsdruck dar. Es wird eine Zusammenstellung vieler solcher Kurven bedürfen, um sehen zu können, welchen allgemeinen Gesetzen die Veränderlichkeit von α unterliegt. Diese Aufgabe muss der Zukunft vorbehalten bleiben, aber es kann mit Sicherheit vorausgesagt werden, dass sich interessante und nützliche Beziehungen herausstellen werden, die der Gleichung (16) ihren besonderen Wert verleihen, den sie jetzt wegen ihrer Allgemeinheit entbehrt; denn das Studium übereinstimmender Zustände zeigt, dass wir aus dem Verhalten einer unassociierten Flüssigkeit oder eines Gases das Verhalten eines anderen voraussagen können, und daher erscheint es mit Hilfe von Gleichung (16) als ausserordentlich wahrscheinlich, dass für die Form der Funktion α bei einer beliebigen flüssigen oder gasförmigen Phase, da ja β für alle Stoffe dieselbe Form hat, sich nahe Beziehungen zu der Form für α bei einem anderen einfachen Fall einer Flüssigkeit oder eines Gases herausstellen werden.

Trotz der Unbestimmtheit, die in der Gleichung (16) infolge unserer Unkenntnis über die Grösse α liegt, ist die Gleichung doch nach einer Richtung hin klar und bestimmt, aber sie stellt sich auch hier in Gegensatz zu der Theorie von van der Waals. Es folgt unmittelbar aus unserer Gleichung, dass der Druck eines beliebigen Stoffes grösser, gleich oder kleiner als der entsprechende Druck eines vollkommenen Gases ist, je nachdem der Anziehungsdruck kleiner, gleich oder grösser als Null ist. Mit anderen Worten: Ist das Volum einer

Phase grösser als das, welches der Stoff als vollkommenes Gas einnehmen würde, dann ist a negativ, und die resultierende Kraft zwischen den Molekeln muss eine abstossende sein. Für eine solche Abstossung finden wir in der Theorie von van der Waals keinen Platz. Zwar giebt es auch für sie nicht viel Beweismaterial; einige Fälle aber scheinen entschieden auf eine abstossende Kraft hinzudeuten. Wenn eine Flüssigkeit bei konstantem Druck abgekühlt wird, scheint ihr Volum nicht dem Werte Null zuzustreben, sondern einem bestimmten Grenzwerte des Volums nahezukommen. Da hier die kinetischen Kräfte geringer werden, muss es eine andere Kraft geben, die sich mehr und mehr der Anziehung zwischen den Molekeln widersetzt. Wenn man den Grenzfall in Betracht ziehen darf, wo die Bewegung der Molekeln aufhört, so muss es beim absoluten Nullpunkt einen Zustand geben, in welchem der gesamte äussere Druck und alle Anziehungskräfte zwischen den Molekeln durch eine nach aussen gerichtete Kraft, die deren Summe gleich ist, im Gleichgewicht gehalten werden. Diese Kraft würde grösser sein als die Anziehungskräfte allein, und der Unterschied gegen diese würde vom äusseren Drucke abhängen. Mit anderen Worten: es würde eine resultierende Abstossungskraft vorhanden sein, die dem äusseren Drucke gleich wäre. Ob diese Kraft von der Natur der Elastizität oder von der Art einer Fernwirkung ist, dies zu entscheiden, würde voreilig sein. Aus diesen Überlegungen, die als sehr hypothetisch hingestellt werden müssen, scheint hervorzugehen, dass es bei gewöhnlichen Temperaturen ähnliche Zustände geben sollte, wo die abstossenden Kräfte desto grösser sein würden, je höher der Druck sei. Nach Gleichung (16) wird in allen Flüssigkeiten der resultierende Anziehungsdruck kleiner, wenn der äussere Druck wächst, und ändert schliesslich an derjenigen Stelle sein Vorzeichen, wo in der PV-Ebene die Kurve der Zustandsgleichung die Hyperbel des thermischen Druckes schneidet, d. i. an dem Punkte, wo das Volum dasselbe ist, das es sein würde, wenn der Stoff sich wie ein vollkommenes Gas unter demselben Drucke verhielte. Bei hohen Drucken haben wahrscheinlich alle Gase ein grösseres Volum, als ihnen nach den Gasgesetzen zukommt, und nach unserer Theorie stossen ihre Teilchen einander unter diesen Umständen ab. Bei Atmosphärendruck hingegen haben fast alle Gase ein zu kleines Volum; nur Wasserstoff hat noch ein Volum, das unserer Theorie von einer intermolekularen Abstossung entspricht. Es ist deshalb interessant hier zu bemerken, dass Joule und Thomson bei Wasserstoff eine geringe Abnahme, bei allen anderen Gasen aber eine Zunahme der inneren Energie bei der Expansion fanden. Helium ist wahrscheinlich ein zweites Gas, das ein zu grosses Volum hat; und es

ist von Donnan[1]) bei Versuchen über die Effusion von Gasen gezeigt worden, dass Helium wahrscheinlich auch, ebenso wie Wasserstoff bei freier Expansion sich erwärmt. Eine solche Wärmewirkung kann auf keine Weise so einfach aufgefasst werden, als indem man annimmt, dass zwischen den Molekeln sowohl von Wasserstoff wie von Helium eine Abstossung besteht. Schliesslich könnte eine ähnliche Abstossung die Erscheinung in Ramsays Versuchen[2]) über die Verteilung von Wasserstoff zwischen zwei Räumen erklären, deren einer Wasserstoff allein, deren anderer Wasserstoff und Stickstoff enthielt. Er fand, dass wenn die beiden Räume durch eine halbdurchlässige Scheidewand verbunden wurden, der Partialdruck des Wasserstoffs in dem Raume mit Stickstoff geringer war. Dies könnte leicht dadurch erklärt werden, dass man eine Abstossung zwischen je einer Molekel Wasserstoff und Stickstoff annimmt; diese Erklärung befindet sich in voller Übereinstimmung mit der Beobachtung von Joule und Thomson, dass Wasserstoff, mit Stickstoff gemischt, die Wärmetönung des letzteren beim Durchströmen einer porösen Platte unter Druck bedeutend vermindert. Diese kleinen Beweisstücke weisen in ihrer Gesamtheit entschieden auf die Gültigkeit der Gleichung (16) hin.

Es war oben angegeben worden, dass α im allgemeinen eine Funktion der Temperatur sei; denn wenn entweder in Gleichung (16) oder in der Gleichung von van der Waals der Ausdruck, der die intermolekulare Anziehung ausdrückt, von der Temperatur unabhängig sein sollte, dann würde unmittelbar aus der Thermodynamik folgen, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volum einer Flüssigkeit oder eines Dampfes von seinem Volum unabhängig wäre, und weiterhin, dass eine Flüssigkeit und ihr Dampf gleiche spezifische Wärme bei konstantem Volum hätten[3]). Alle unsere Feststellungen, sowohl die experimentellen[4]), wie die theoretischen[5]), stehen dieser Schlussfolgerung gegenüber. Zweifellos ändert sich die spezifische Wärme bei konstantem Volum, sogar in Gasen, immer und manchmal beträchtlich bei einer isothermen Änderung des Volums; und es mag bemerkt werden, dass, während die Gleichung von van der Waals mit einer Veränderlichkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Volum unvereinbar ist, eine solche Veränderlichkeit eine unmittelbare Folge unserer gegenwärtigen Theorie bildet.

[1]) Phil. Mag. **49**, 423 (1900).
[2]) Phil. Mag. **38**, 206 (1894).
[3]) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie, 1898, Seite 234.
[4]) Joly, Phil. Trans. Roy. Soc. **182A**, 73; Proc. Roy. Soc. **47**, 218; **55**, 390.
[5]) Lewis, Proc. Amer. Akad. **35**, 1 (1899); Diese Zeitschr. **32**, 364 (1900).

Denn da die spezifische Wärme von der Energie abhängt, die erforderlich ist, einen Stoff von einer Temperatur auf eine andere zu erwärmen, und da diese Energie nach der kinetischen Theorie zum Teil zur Vermehrung der kinetischen Energie der Molekeln verbraucht wird, so muss die spezifische Wärme teilweise von der kinetischen Energie der Molekeln bei den beiden Temperaturen abhängig sein. Der angenommenen kinetischen Theorie gemäss muss die Energie der fortschreitenden Molekeln bei irgend einer Temperatur unter allen Umständen gleich sein. Die Energie, die notwendig wäre, die Energie der fortschreitenden Molekeln zu erhöhen, wäre daher von den beiden Temperaturen abhängig und sonst von keinen anderen Umständen. Andererseits kann nach den Darlegungen auf S. 353 die kinetische Energie der Molekeln bei einer bestimmten Temperatur mit Veränderung der anderen Zustände des Stoffes variieren. Wir wollen ein Gas in Betracht ziehen, bei dem keine anziehende oder abstossende Kraft zwischen den Molekeln vorhanden sein soll. Kommt das von den Molekeln [1]) eingenommene Volum in Betracht, dann würde nach der bisher angenommenen Theorie die Energie der fortschreitenden Molekeln dieselbe sein, als wenn ein vollkommenes Gas vorläge, aber der Druck wäre grösser als beim vollkommenen Gase. Unserer neuen Theorie entsprechend wäre in diesem Falle der Druck notwendig gleich dem des idealen Gases, und daher muss die kinetische Energie der Molekeln kleiner sein als die der Molekeln eines idealen Gases. Im allgemeinen würden wir dann eine Verminderung der kinetischen Energie mit Verminderung des Volums erwarten.

Dies ist eine wichtige Folge der neuen Theorie, und es ist klar, dass das Volum der Molekeln in unserer Theorie ebenso wichtig sein muss wie in der van der Waalsschen; aber in der ersteren betrifft die Grösse b energetische Beziehungen, in der letzteren dagegen Druckbeziehungen. Wir werden so auf die Betrachtung der Gesamtänderung an innerer Energie bei einer isothermen Volumänderung einer Flüssigkeit oder eines Gases und beim Übergange einer Flüssigkeit in den Dampfzustand hingeführt.

Man hat oft angenommen, dass die Energieänderung bei einem solchen Vorgange ein Mass für die Anziehungskräfte sei, die den Vorgang hemmen oder begünstigen. In einer früheren Abhandlung [2]) habe

[1]) Diese Ausdrucksweise ist die gebräuchliche. Die Grösse b von van der Waals kann allgemeiner und weniger hypothetisch als eine Grösse definiert werden, die von dem Unterschiede zwischen derjenigen Zeit, in welcher zwei Molekeln sich nähern, treffen und entfernen, und derjenigen Zeit abhängt, welche zwei mathematische Teilchen für denselben Vorgang brauchen. [2]) Loc. cit.

ich gezeigt, dass dies nur dann der Fall ist, wenn die spezifische Wärme bei konstantem Volum dieselbe bleibt; und in der That ist es klar, dass die Änderung der potentiellen Energie, welche ein Mass der Anziehung ist, im allgemeinen nur ein Faktor der Gesamtänderung der Energie ist, die noch eine beliebige Änderung der inneren Energie der Molekeln einbegreift wie auch eine solche der Energie der fortschreitenden Molekeln, welche in unserer gegenwärtigen Theorie angenommen wird.

Diese drei Faktoren sollen folgendermassen bezeichnet werden: die Änderung der potentiellen Energie oder freien Energie, die ein Mass für die intermolekulare Anziehung bildet, werde durch dX dargestellt, die Änderung der fortschreitenden Bewegung der Molekeln mit dE und die Änderung der inneren Energie der Molekeln mit dI. Ist dU die Gesamtänderung der inneren Energie, so ist:

$$dU = dX + dE + dI. \tag{17}$$

In meiner schon zitierten Arbeit[1]) habe ich die allgemeine thermodynamische Zustandsgleichung entwickelt:

$$P = \frac{RT}{v} - F(v)\,T - \frac{dU}{dv} + T\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\,\frac{dc_v}{dv}\,dT, \tag{18}$$

wo $F(v)$ eine unbekannte Funktion von v, c_v die Wärmekapazität bei konstantem Volum und T_0 eine willkürliche Temperatur bezeichnet. Vergleicht man diesen Ausdruck mit Gleichung (16), so erhält man für α:

$$\alpha = F(v)\,T + \frac{dU}{dv} - T\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\,\frac{dc_v}{dv}\,dT. \tag{19}$$

Setzen wir nun für dU seinen Wert aus Gleichung (17) und bedenken, dass $\alpha = \dfrac{dX}{dv}$ ist, so erhalten wir:

$$\frac{dE}{dv} + \frac{dI}{dv} = T\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\,\frac{dc_v}{dv}\,dT - F(v)\,T. \tag{20}$$

Das ist die durchsichtigste Form, die wir augenblicklich für den Wert von $\dfrac{dE}{dv} + \dfrac{dI}{dv}$ erhalten können; sie genügt aber zu zeigen, dass im allgemeinen die Gesamtänderung der Energie nicht identisch ist mit der Änderung der potentiellen Energie; das nur möglich, wenn wenigstens $\dfrac{dc_v}{dv}$ gleich Null ist.

Wenn wir kontinuierlich vom flüssigen in den gasförmigen Zustand gelangen können und von Gleichung (16) annehmen, dass sie während des Vorganges gut stimmt, so kann die Gesamtarbeit dabei bestimmt

[1]) Loc. cit.

werden; sie würde der wirklichen bei der Verdampfung geleisteten Arbeit gleich sein. Aus Gleichung (16) ergiebt sich:

$$\int p\,dv = \int \frac{RT}{v}\,dv - \int a\,dv,$$

oder:
$$\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT \ln \frac{v_1}{v_2} - \int_{v_1}^{v_2} a\,dv;$$

oder, da $a = \frac{dX}{dv}$ ist, beträgt die Gesamtarbeit:

$$RT \ln \frac{v_1}{v_2} - \int_{v_1}^{v_2} dX.$$

Die Arbeit, die bei der Verdampfung unter derselben Temperatur geleistet wird, ist $P'(v_1 - v_2)$, wo P' den Dampfdruck bezeichnet. Wir können daher schreiben:

$$P'(v_1 - v_2) = RT \ln \frac{v_1}{v_2} - \int_{v_1}^{v_2} dX.$$

Wäre dX immer gleich dU, so könnten wir setzen:

$$RT \ln \frac{v_1}{v_2} = (U_1 - U_2) + P'(v_1 - v_2) = L, \qquad (21)$$

wo L die gewöhnliche Verdampfungswärme darstellt.

Thatsache ist, dass $RT \ln \frac{v_1}{v_2}$ immer kleiner als L ist, und das ist gerade das, was unsere Theorie voraussagen lässt; denn beim Übergange aus einer Flüssigkeit in den Dampfraum wird Energie nicht nur zur Überwindung der intermolekularen Anziehung verbraucht (die Grösse, die dem Ausdrucke $RT \ln \frac{v_1}{v_2}$ gleich wäre), sondern auch für die Vermehrung der fortschreitenden Bewegungsenergie der Molekeln, was nach Seite 365 eine notwendige Folge unserer Theorie ist.

Am Schlusse dieser kurzen Erörterung einiger Folgerungen unserer Theorie mag erwähnt werden, dass sie für das Studium des homogenen Gleichgewichts wichtig ist. Die Isotherme ist nach unserer jetzigen Anschauung nicht identisch mit der Linie konstanter innerer fortschreitenden Bewegungsenergie der Molekeln, welche Linie auch die Linie konstanter Molekulargeschwindigkeit genannt werden könnte; die letztere Linie muss deshalb unabhängig von Wichtigkeit sein, denn wenn wir das Massenwirkungsgesetz kinetisch als einen Ausdruck des Wahrscheinlichkeitsgesetzes betrachten, dann muss die Möglichkeit der Wirkung zweier Molekeln aufeinander von ihrer Bewegungsgrösse beim

Stoss abhängig sein, und diese würde längs der Linie konstanter Molekulargeschwindigkeit und nicht längs der Isotherme konstant sein. Sieht man von störenden Faktoren ab, so sollte das Massenwirkungsgesetz eher längs der ersteren Linie als längs der letzteren gelten. Wegen des vollständigen Mangels an Unterlagen, die diesem Punkte zu einem experimentellen Beweise verhelfen würden, muss dieses blosse Bild einer möglichen künftigen Umänderung der Theorie der chemischen Kinetik genügen.

Elektrolytischer Lösungsdruck.

Antwort auf die Kritik des Herrn F. Krüger[1]).

Von

R. A. Lehfeldt.

Die Bemerkungen des Herrn Krüger beziehen sich auf zwei Punkte nämlich die bei der elektrolytischen Lösung der Metalle vorausgesetzten äusserst niedrigen und äusserst hohen Drucke. Was nun den ersten Punkt anbelangt, so hat sich leider in meine Abhandlung[2]) ein Druckfehler eingeschlichen, insofern das Wort statisch anstatt statistisch gedruckt wurde.

Das Zustandekommen eines Druckes darf nicht als die statistische Folge von Molekularstössen aufgefasst werden, wenn nur ein Paar derselben in einer messbaren Zeit erfolgen, und gleichfalls müssen wir bei der zwischen dem metallischen Palladium und einer Lösung schnell sich herstellenden elektromotorischen Kraft, wenn wir dieselbe als eine statistische Wirkung ansehen, eine sehr grosse Zahl von Atomen voraussetzen; es muss deshalb entweder die Masse eines Atoms viel kleiner als 10^{-24} g oder der berechnete elektrolytische Lösungsdruck von Palladium zu klein sein; welche Ansicht die richtige ist, habe ich nicht entscheiden wollen.

Zweitens habe ich die Nernstsche Theorie durch die folgende Gleichung dargestellt, nämlich:

> „Elektrolytischer Lösungsdruck = osmotischer Druck + die elektromotorische Kraft, welche in der von Metall und den Ionen gebildeten Doppelschicht herrscht“,

worauf ich meine das Zink betreffenden Rechnungen basiert habe. Nach Herrn Krüger liegt nun hier ein „krasses Missverständnis“ vor; darf ich vielleicht Herrn Krüger um die wahre Erklärung der Nernstschen Theorie höflichst bitten?

[1]) Diese Zeitschr. **35,** 18 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **32,** 360 (1900).

Referate.

54. Über das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit der roten Dämpfe bei Änderungen der Temperatur und des Druckes von G. Magnanini und V. Zunino (Gazz. chim. ital. **30**, I, 405—435. 1900). Über die interessante Arbeit, welche die **27**, 369 ref. Versuche vervollständigt, ist bereits nach anderer Quelle (**30**, 175) kurz berichtet worden. Aus den umfangreichen Tabellen, welche die Beobachtungsergebnisse enthalten, seien hier noch einige Daten mitgeteilt, welche unter k eine der Wärmeleitfähigkeit direkt und der spezifischen Wärme umgekehrt proportionale Konstante enthalten, die für ein und denselben Messapparat vergleichbar ist. Die Abkühlungs-, resp. Erwärmungsgeschwindigkeiten wurden über ein Temperaturintervall τ von 5 oder 10° beobachtet, in welchem die spezifische Wärme für die Integration der bekannten Newtonschen Wärmeleitungsgleichung als konstant behandelt wurde. Für k fand sich:

	NO_2	H_2	NO_2	Luft	Luft
40— 30°	$k = 520$	$k = 330$	620	150	140
50— 40°	320	340	385	165	185
60— 50°	270	380	280	200	150
70— 60°	220	380	300	180	190
80— 70°	307	500	295	230	150
90— 80°	270	550	310	230	—
100— 90°	130	580	318	260	125
100—110°	120	ca. 2 Atm. Druck	760 + 557 mm Hg-Druck	ca. 2 Atm. Druck	1 Atm. Druck
110—120°	130				
	bei Atmosphärendruck				

Wie man sieht, nimmt die Wärmeleitfähigkeit k für 1 und $1^2/_3$ Atm. Druck bis etwa 90° aufwärts den gleichen Verlauf; beim niedrigeren Druck fällt sie dann wegen nahezu vollendeter Dissociation schnell ab, während sie beim höheren Druck, der die Unvollkommenheit der Dissociation noch aufrecht erhält, noch die hohen Werte beibehält. Es sei besonders bemerkt, dass diese aus der kinetischen Theorie vorausgesehenen Verhältnisse ohne diese Theorie kaum einfach zu deuten wären.

R. Abegg.

---

55. Die charakteristische Gleichung des Wasserdampfes von O. Tumlirz (Wien. Akad. Ber., Math. Kl. 108. 11. Okt. 1899, und Nuov. Cim. (4) **11**, 5—14. 1900). Nach den Messungen von Battelli über das Verhalten des Wasserdampfes ist dasselbe (**19**, 507) durch eine siebenkonstantige Formel vom Typus der Clausiusschen dargestellt worden, deren mittlere Abweichung von den Beobachtungen Verf. zu 0·3074 % berechnet. Verf. konstatiert nun, dass mit einem kaum grösseren Fehler, nämlich 0·3131 %, Battellis Beobachtungen im gleichen Temperaturintervall von — 6·16 bis + 231·41° durch die einfache zweikonstantige Gleichung:

$$p\,(v + 0{\cdot}008402) = 3{\cdot}4348\,T$$

wiedergegeben werden, worin p der Druck in mm *Hg*, T die absolute Temperatur und v das Volum von 1 cg in Kubikmetern bedeutet. Die Gleichung gilt bis nahe zum jeweiligen Kondensationspunkt, jedoch nicht für gesättigten Dampf, dessen Volum nur bei 49·46° mit dem der Formel zusammenfällt, während es bei tieferen Temperaturen ein grösseres, bei höheren ein kleineres ist. *R. Abegg.*

---

56. Bemerkung über den Widerstand und den Ladungsrückstand in flüssigen Dielektricis bei verschiedenen Temperaturen von A. Naccari (Nuov. Cim. (4) **11**, 50—62. 1900). Es wird zunächst im Gegensatz zu früheren Beobachtern festgestellt, dass der Leitungswiderstand von Dielektricis dem Ohmschen Gesetz gemäss nahezu unabhängig von der elektromotorischen Kraft und auch etwa proportional der Dicke der dielektrischen Schicht ist, an deren Enden die Potentialdifferenz besteht. Die Messungen wurden derart angestellt, dass ein Pol eines, resp. mehrerer in Serie geschalteter Elemente an eine Metallplatte gelegt wurde, die in der dielektrischen Flüssigkeit sich isoliert von einer zweiten Metallplatte in gewissem Abstande befand. Letztere wurde mit einem kapillaren Elektrolytwiderstand verbunden, dessen Ableitung zur Erde führte, mit der auch der andere Pol der Batterie verbunden war.

Die elektrometrische Messung des Verhältnisses der Potentiale an beiden Platten im Dielektrikum lässt das Verhältnis der Potentialabfälle einerseits im Dielektrikum, andererseits in der Elektrolytkapillare berechnen, und dies ergab sich in Annäherung unabhängig von der E. K. (variiert im Verhältnis 4 : 18) der Stromquelle; die Versuchsobjekte waren hierbei Benzol und mehrere Petroleumsorten. Die Untersuchung des Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit von Vaselinöl, Paraffin, Petroläther, Petroleum verschiedener Art, Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl nach gleicher Methode ergab in den Grenzen von ca. 20 bis ca. 100° im allgemeinen ähnliches Verhalten, wie die leitenden Flüssigkeiten: eine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur, für 10° Temperaturdifferenz oft gegen 100 %; die Werte sind im allgemeinen beim Erwärmen und Abkühlen dieselben, scheinen also wirkliche Konstanten des Präparats zu sein, allerdings der Grösse nach in keinem erkennbaren Zusammenhang mit der Individualität des Stoffes. Bei manchen Stoffen, z. B. Vaselinöl, bleiben erhebliche Ladungsrückstände, deren Grösse mit der E. K. der Batterie wächst und mit steigender Temperatur sich verringert, ein Verhalten, welches ganz einer galvanischen Polarisation (**25**, 190) entspricht. *R. Abegg.*

---

57. Über die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und über die elektrolytische Leitfähigkeit der Gase von A. Battelli und A. Stefanini (Nuov. Cim. (4) **10**, 324—337. 1900). Auf Grund sorgfältiger Versuche, deren Beschreibung im Original nachzusehen ist, finden die Verf. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen in einem langen, mit Sondenelektroden versehenen Rohr in Luft von 0·005 mm *Hg* und einer Elektrodenspannung von 25000 Volt zu etwa $6 \cdot 10^4$ m/sek., bei 0·001 mm *Hg* und 120000 Volt zu etwa $12 \cdot 10^4$ m/sek. Ferner wurden von zwei verbundenen Kathoden aus, senkrecht zu einander, gleichzeitig in einem Rohr Lichterscheinungen erzeugt und zur Erleuchtung je einer Spalthälfte eines Gitterspektralapparates verwendet, so dass eine der Kathoden in Richtung des Kollimatorrohres strahlte. Es hätte nach dem Dopplerschen Prinzip eine

deutliche Linienverschiebung eintreten müssen, wenn die Leuchterscheinung von bewegten Teilchen derselben Geschwindigkeit wie die Kathodenstrahlen herrührten. Es wurde aber keine Verschiebung wahrgenommen, so dass Leuchterscheinungen und Kathodenstrahlen als verschiedene Erscheinungen angesprochen werden. Die im Vergleich zum Licht sehr geringe Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen spricht dafür, dass sie aus materiellen Teilchen bestehen, und es wird die schon mehrfach ausgesprochene Vermutung wiederholt, dass der Gasentladung eine Dissociation in Gasionen vorausgeht. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. *R. Abegg.*

---

58. Über die Erzeugung von Ozon auf elektrolytischem Wege von G. Targetti (Nuov. Cim. (4) **10,** 360—365. 1899). Durch Hintereinanderschaltung von Knallgasvoltametern, deren Anodenkammern in Schwefelsäure eine bekannte Menge Indigo enthielt, wurden mit Hilfe der Entfärbungszeit die Bedingungen der Ozonbildung bei der Elektrolyse ermittelt. Es ergab sich, 1. dass von unedlen Metallanoden nur Blei (resp. Bleisuperoxyd) Ozon entstehen lässt, und zwar etwa doppelt soviel als Platin. 2. Die Ozonausbeute wächst proportional der Anodenstromdichte. 3. Von Schwefelsäuren zwischen 5 und 40° Bé. ergab die von 22° Bé. die beste Ausbeute. 4. Bei Wahl der günstigsten Anode und Säure und grösstmöglicher Stromdichte (ohne Schmelzung der *Pb*-Anode), ergab sich bei — 2° die Ozonausbeute zu etwa 9 % des Anodengases. Bei + 17° war die Ausbeute dieselbe, wenn Luft injiziert wurde; bei + 22° wurden nur 5 % ohne Luftinjektion gefunden, die bei Luftinjektion wieder auf ca. 9 % stiegen. Zum Schluss wird die günstigste elektrolytische Ausbeute pro PS-Stunde berechnet und sehr unterlegen denjenigen anderer Ozonisierungsverfahren gefunden. Vielleicht würde die Elektrolyse von Fluoriden (Moissan **33,** 504) bessere Resultate liefern. *R. Abegg.*

---

59. Anomalie der inneren Reibung des Wassers in der Nähe von 4° von G. Pacher (Nuov. Cim. (4) **10,** 435—443. 1899). Mittels Durchflussgeschwindigkeit durch senkrechte Kapillaren bestimmt Verf. sehr sorgfältig die innere Reibung des Wassers um 4° (zwischen + 0·60° und + 10°) und findet zwar eine kontinuierliche Abnahme der Reibung, doch zeigt der Temperaturkoëffizient, also die zweite Derivate der Reibung nach der Temperatur, die gesuchte Unstetigkeit zwischen 3 und 5°, indem dort ein Maximum des Temperaturkoëffizienten eintritt. Die drei angegebenen Versuchsreihen erscheinen jedoch keineswegs so sehr übereinstimmend, wie es erforderlich erscheint, um die zweite Derivate mit Zuverlässigkeit zu ergeben, so liegt das Maximum einmal bei 3·54°, dann bei 4·34 und 4·46° in den verschiedenen Serien. In den Ergebnissen wird eine Bestätigung der von Lussana (**13,** 570) bei 4° gefundenen, von Déguisne aber bestrittenen Unstetigkeit in der Leitfähigkeit von Lösungen erblickt. Den schwierigen Nachweis eines inneren Zusammenhangs zwischen Leitfähigkeit und Temperaturkoëffizient der inneren Reibung vermisst man jedoch. *R. Abegg.*

---

60. Über den Einfluss des Mediums auf die Lösungswärme der Salze von N. Galizky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (5) **31,** 536—540. 1899). Als Lösungsmittel diente wässeriger Alkohol mit wechselndem Alkoholgehalt. Folgende

Tabelle giebt die Resultate wieder, wobei c den Prozentgehalt an Alkohol und k die Wärmetönung bezogen auf ein Mol des betreffenden Salzes bedeutet.

Kaliumnitrat KNO_3		Kaliumkarbonat K_2CO_3	
c	k	c	k
0·0	— 83·0	0·0	+ 67·8
10·0	— 93·4	9·0	+ 55·3
19·8	— 98·5	18·2	+ 41·3
29·5	— 98·7	28·7	+ 34·9
39·0	— 93·6	37·5	+ 32·7
49·25	— 89·1	48·0	+ 30·2
		57·5	+ 38·5
		76·5	+ 53·0

Der Einfluss des Alkohols ist in beiden Fällen der, dass die Wärmetönung mit wachsendem Gehalt an Alkohol erst abnimmt und dann zunimmt, das Minimum hängt aber von der Natur des Salzes ab. *M. Herschkowitsch.*

---

61. Über einige Eigenschaften der wässerigen Kaliumnitritlösung von J. Bogussky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (5) **31**, 543—551. 1899). Das Resultat der mit grosser Sorgfalt ausgeführten Untersuchung ist das, dass der Brechungsexponent der wässerigen Lösung von Kaliumnitrit mit hinlänglicher Genauigkeit sich als lineare Funktion der Konzentration darstellen lässt, nämlich:

$$n_D = 1{\cdot}3336 + 0{\cdot}0011559\,P,$$

wo n_D der Brechungsexponent für die D-Linie bei 20° und P der Prozentgehalt an Kaliumnitrit. *M. Herschkowitsch.*

---

62. Über die Löslichkeit von Kupfer in alkalischer Gelatinelösung von A. Lidow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (5) **31**, 571—572. 1899). Verfasser beobachtete, dass eine alkalische Gelatinelösung, mit Kupfersulfat versetzt bei Erwärmung unter Druck metallisches Kupfer abscheidet, das von organischer Substanz verunreinigt ist. Diese Beobachtung führte den Verf. auf die Vermutung, dass die sogenannte Biuretprobe nichts anderes als ein Auflösen des reduzierten Kupfers ist, welches vermutlich in einer kolloidalen Form erscheine Indessen überzeugte sich Verf., dass auch gewöhnliches metallisches Kupfer sich in alkalischer Gelatinelösung allmählich auflöst. Aus der Abhandlung ist leider nicht zu ersehen, ob und wie der Verf. bei seinen Versuchen die oxydierende Wirkung der Luft beseitigt habe. *M. Herschkowitsch.*

---

63. Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und deren Beziehung zur Zusammensetzung und Konstitution von J. Kanonnikow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (6) **31**, 573—640. 1899). Unter wahrer Dichte D versteht Verf. das Verhältnis $\frac{d}{v}$, wo d die im gewöhnlichen Sinne verstandene Dichte und v das „wahre Volum" aus der bekannten Gleichung $v = \frac{n^2-1}{n^2+2}$. Für die so definierte wahre Dichte findet Verf. folgende Eigenschaften: 1. Die wahre Dichte eines Stoffes ist in nur geringem Masse von dessen Zustande abhängig. 2. Sie ändert sich mit der Temperatur nach der Formel $D_t = D_0(1 - kt)$, d. h.

mit steigender Temperatur nimmt die wahre Dichte ab; für Wasser dagegen gilt die Formel $D_t = D_0(1 + kt)$. Die Grösse k ändert sich mit der Natur der Substanz. 3. In einer gegebenen homologen Reihe organischer Verbindungen wächst die molekulare Dichte MD entsprechend dem Zuwachse der Molekule um CH_2 um einen konstanten Betrag, der aber von Reihe zu Reihe verschieden ist. 4. Die molekulare Dichte bleibt für Isomere derselben Funktion ungeändert, dagegen ändert sie sich, wenn die chemische Funktion durch die Isomerie sich geändert hat. So z. B. besitzen die drei verschiedenen isomeren Butylalkohole dieselbe molekulare Dichte, während Allylalkohol $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ sich ganz bedeutend vom Propionaldehyd CH_3CH_2COH unterscheidet. 5. Für die molekulare Dichte der Kohlenwasserstoffe gilt die allgemeine Gleichung:

$$MD = 39{\cdot}7\,n + (2n \pm m)\,H - 4H + a.9H - b.6H - b'.26H - c.4H.$$

In dieser Formel bedeutet n die Anzahl Kohlenstoffatome, $(2n \pm m)$ die der Wasserstoffatome, a die Zahl der „geschlossenen Atomgruppierungen", b die der Äthylenverbindungen, b' der Naphtalinäthylenbindungen, c der Acetylenverbindungen und endlich $H = 0{\cdot}967$. *M. Herschkowitsch.*

---

64. Über Äthylendiaminverbindungen des Niekels und Palladiums von N. Kurnakow (Journ. der Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (7) **31**, 688—694. 1899). 1. **Über das Verhalten des Nickelchlorürs zu Äthylendiamin.** Verf. beobachtete, dass bei Zusatz von Äthylendiamin zu wässeriger Nickelchlorürlösung die ursprünglich grüne Farbe erst blau wird und bei einem Überschusse des Äthylendiamins ins violettrote übergeht. Diese durch die Farbe unterschiedlichen Lösungen verhalten sich auch hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften verschieden. Aus der violetten Lösung lassen sich gut ausgebildete violette Krystalle erhalten, deren Analyse mit der Formel $NiCl_2\,3en\,2H_2O$ stimmt (*en* bedeutet Äthylendiamin). Konzentrierte wässerige Lösungen dieser Krystalle besitzen eine blaue Farbe, verdünnte — eine violettrote. Zur Kennzeichnung der Verschiedenheit des chemischen Verhaltens der violetten und blauen Lösungen sind folgende Reaktionen angeführt:

	In violetter Lösung.	In blauer Lösung.
1. Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4.	Schwach rosagefärbter krystallinischer Niederschlag von der analytischen Zusammensetzung: $(NiCl_2\,3en)PtCl_2$.	Orangeroter, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung: $(NiCl_2\,2en)PtCl_2$.
2. Dithionsaures Natrium.	Violett gefärbter, krystallinischer Niederschlag: $NiS_2O_3\,3en$.	Kein Niederschlag.
3. Alkohol.	Ausfallen des gelösten Salzes	Kein Niederschlag.
4. Jod in Jodkalium gelöst.	Roter Niederschlag eines Polyjodids.	Grauer Niederschlag eines Polyjodids.

2. **Über Äthylendiaminverbindungen des Palladiums** von N. Kurnakow und N. Gwosdarjew. Versetzt man eine wässerige Kaliumpalladiumchlorürlösung mit einem Überschusse von Äthylendiamin, so erhält man eine schwach gelb ge-

färbte Lösung, aus der man durch Einengung farblose prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $PdCl_2 2en$ erhält. Schwache Salzsäure entzieht dieser Verbindung ein Mol Äthylendiamin. Die Verbindung $PdCl_2 en$ giebt mit konzentrierter Salzsäure ein Additionsprodukt von der Form $PdCl_2 en 2HCl$, das in Wasser leicht löslich, aber unbeständig ist, indem es in Salzsäure und Monoäthylidenpalladiumchlorür $PdCl_2 en$ zerfällt. Diese Zersetzung wird durch steigende Temperatur beschleunigt, während Salzsäure die Zersetzung vermindert, resp. vollständig aufhebt, so dass aus konzentrierter Salzsäure das Salz sogar umkrystallisiert werden kann. Verff. weisen darauf hin, dass wir im vorliegenden Falle mit einer umkehrbaren Reaktion von der Form $PdCl_2(en 2HCl) \rightleftarrows PdCl_2 en + 2HCl$ zu thun haben.
M Herschkowitsch.

---

65. Über das Verhalten von Ammoniak zu einigen Salzen in wässeriger Lösung von D. Konowalow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (8) **31**, 910—927. 1899). Im Anschluss an die früher referierte Untersuchung des Verf. (Diese Zeitschr. **28**, 558), die, wie kurz erwähnt werden soll, zum Ergebnis führte, dass der Dampfdruck des Ammoniaks in wässerigen Silbernitratlösungen eine lineare Funktion der Konzentration ist und durch die Formel ausgedrückt $H = H_1(n - km)$ werden kann, wo n und m die molekularen Konzentrationen des Ammoniaks, resp. des Silbernitrats, H_1 der Teildruck des Ammoniums einer normalen wässerigen Lösung desselben und k eine Konstante, die $= 2$ ist, bedeuten. Verf. untersuchte nun noch folgende Salze: Kadmiumnitrat, Zinknitrat, Nickelchlorür, Kupfernitrat, Kupferchlorid und Kupfersulfat, und fand, dass in allen diesen Fällen der Teildruck des Ammoniaks durch eine vollständig analoge Gleichung sich darstellen lässt mit dem Unterschiede nur, dass die Konstante k mit steigender Konzentration des Salzes abnimmt, und beträgt etwa 3·5 bis 4. Verf. schliesst daraus, dass die genannten Salze mit Ammoniak in wässerigen Lösungen Verbindungen nach dem Typus der Hydrate bilden, nämlich $S4NH_3$, wo S das betreffende Salz ist Die Untersuchungen sollen nach dem Verf. zu dem Zwecke unternommen worden sein, um über den Zustand des gelösten Stoffes Aufklärung zu verschaffen. Verf. bekämpft energisch die elektrolytische Dissociationstheorie, die physikalisch-mechanische, wie sie Verf. benennt, an Stelle deren er die Hydrattheorie oder „physikalisch-chemische" empfiehlt. *M. Herschkowitsch.*

---

66. Über die chemischen Verbindungen der Metalle untereinander von N. Kurnakow (Journ. der Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (8) **31**, 927—948. 1899). In Form einer vorläufigen Mitteilung einer weitgedachten Untersuchung über den genannten Gegenstand macht Verf. folgende Resultate bekannt. Die Schmelztemperaturen der Natrium-, bezw. Kaliumamalgame steigen von einem gewissen Punkte ab mit wachsendem Quecksilbergehalt, erreichen ein Maximum, welches für das Natriumamalgam 346° und für das Kaliumamalgam 269·7° beträgt und dann wieder abnimmt. Die Zusammensetzung dieser ausgezeichneten Amalgame entspricht den Formeln Hg_2Na, bezw. Hg_2K. In der Reihe der Natriumamalgame wurde erst eine Abnahme der Schmelztemperatur beobachtet, bis die Zusammensetzung dem eutektischen Gemische entsprach, etwa 17·58 g-Atome Quecksilber auf 100 g-Atome Natrium. Ähnliches Verhalten zeigen die Legierungen aus Natrium und einem der Metalle: Kadmium, Blei, Wismut. Bei successivem Zusatz

mit steigender Temperatur nimmt die wahre Dichte ab; für Wasser dagegen gilt die Formel $D_t = D_0(1 + kt)$. Die Grösse k ändert sich mit der Natur der Substanz. 3. In einer gegebenen homologen Reihe organischer Verbindungen wächst die molekulare Dichte MD entsprechend dem Zuwachse der Molekule um CH_2 um einen konstanten Betrag, der aber von Reihe zu Reihe verschieden ist. 4. Die molekulare Dichte bleibt für Isomere derselben Funktion ungeändert, dagegen ändert sie sich, wenn die chemische Funktion durch die Isomerie sich geändert hat. So z. B. besitzen die drei verschiedenen isomeren Butylalkohole dieselbe molekulare Dichte, während Allylalkohol $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ sich ganz bedeutend vom Propionaldehyd CH_3CH_2COH unterscheidet. 5. Für die molekulare Dichte der Kohlenwasserstoffe gilt die allgemeine Gleichung:

$$MD = 39{\cdot}7\,n + (2n \pm m)H - 4H + a.9H - b.6H - b'.26H - c.4H.$$

In dieser Formel bedeutet n die Anzahl Kohlenstoffatome, $(2n \pm m)$ die der Wasserstoffatome, a die Zahl der „geschlossenen Atomgruppierungen", b die der Äthylenverbindungen, b' der Naphtalinäthylenbindungen, c der Acetylenverbindungen und endlich $H = 0{\cdot}967$. *M. Herschkowitsch.*

---

64. Über Äthylendiaminverbindungen des Niekels und Palladiums von N. Kurnakow (Journ. der Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (7) **31**, 688—694. 1899). **1. Über das Verhalten des Nickelchlorürs zu Äthylendiamin.** Verf. beobachtete, dass bei Zusatz von Äthylendiamin zu wässeriger Nickelchlorürlösung die ursprünglich grüne Farbe erst blau wird und bei einem Überschusse des Äthylendiamins ins violettrote übergeht. Diese durch die Farbe unterschiedlichen Lösungen verhalten sich auch hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften verschieden. Aus der violetten Lösung lassen sich gut ausgebildete violette Krystalle erhalten, deren Analyse mit der Formel $NiCl_2\,3en\,2H_2O$ stimmt (*en* bedeutet Äthylendiamin). Konzentrierte wässerige Lösungen dieser Krystalle besitzen eine blaue Farbe, verdünnte — eine violettrote. Zur Kennzeichnung der Verschiedenheit des chemischen Verhaltens der violetten und blauen Lösungen sind folgende Reaktionen angeführt:

	In violetter Lösung.	In blauer Lösung.
1. Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4.	Schwach rosagefärbter krystallinischer Niederschlag von der analytischen Zusammensetzung: $(NiCl_2\,3en)PtCl_2$.	Orangeroter, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung: $(NiCl_2\,2en)PtCl_2$.
2. Dithionsaures Natrium.	Violett gefärbter, krystallinischer Niederschlag: $NiS_2O_6\,3en$.	Kein Niederschlag.
3. Alkohol.	Ausfallen des gelösten Salzes	Kein Niederschlag.
4. Jod in Jodkalium gelöst.	Roter Niederschlag eines Polyjodids.	Grauer Niederschlag eines Polyjodids.

2. Über Äthylendiaminverbindungen des Palladiums von N. Kurnakow und N. Gwosdarjew. Versetzt man eine wässerige Kaliumpalladiumchlorürlösung mit einem Überschusse von Äthylendiamin, so erhält man eine schwach gelb ge-

färbte Lösung, aus der man durch Einengung farblose prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $PdCl_2 2en$ erhält. Schwache Salzsäure entzieht dieser Verbindung ein Mol Äthylendiamin. Die Verbindung $PdCl_2 en$ giebt mit konzentrierter Salzsäure ein Additionsprodukt von der Form $PdCl_2 en 2HCl$, das in Wasser leicht löslich, aber unbeständig ist, indem es in Salzsäure und Monoäthylidenpalladiumchlorür $PdCl_2 en$ zerfällt. Diese Zersetzung wird durch steigende Temperatur beschleunigt, während Salzsäure die Zersetzung vermindert, resp. vollständig aufhebt, so dass aus konzentrierter Salzsäure das Salz sogar umkrystallisiert werden kann. Verff. weisen darauf hin, dass wir im vorliegenden Falle mit einer umkehrbaren Reaktion von der Form $PdCl_2(en 2HCl) \rightleftarrows PdCl_2 en + 2HCl$ zu thun haben.
M Herschkowitsch.

---

65. Über das Verhalten von Ammoniak zu einigen Salzen in wässeriger Lösung von D. Konowalow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (8) **31**, 910—927. 1899). Im Anschluss an die früher referierte Untersuchung des Verf. (Diese Zeitschr. **28**, 558), die, wie kurz erwähnt werden soll, zum Ergebnis führte, dass der Dampfdruck des Ammoniaks in wässerigen Silbernitratlösungen eine lineare Funktion der Konzentration ist und durch die Formel ausgedrückt $H = H_1(n - km)$ werden kann, wo n und m die molekularen Konzentrationen des Ammoniaks, resp. des Silbernitrats, H_1 der Teildruck des Ammoniums einer normalen wässerigen Lösung desselben und k eine Konstante, die $= 2$ ist, bedeuten. Verf. untersuchte nun noch folgende Salze: Kadmiumnitrat, Zinknitrat, Nickelchlorür, Kupfernitrat, Kupferchlorid und Kupfersulfat, und fand, dass in allen diesen Fällen der Teildruck des Ammoniaks durch eine vollständig analoge Gleichung sich darstellen lässt mit dem Unterschiede nur, dass die Konstante k mit steigender Konzentration des Salzes abnimmt, und beträgt etwa 3·5 bis 4. Verf. schliesst daraus, dass die genannten Salze mit Ammoniak in wässerigen Lösungen Verbindungen nach dem Typus der Hydrate bilden, nämlich $S4NH_3$, wo S das betreffende Salz ist Die Untersuchungen sollen nach dem Verf. zu dem Zwecke unternommen worden sein, um über den Zustand des gelösten Stoffes Aufklärung zu verschaffen. Verf. bekämpft energisch die elektrolytische Dissociationstheorie, die physikalisch-mechanische, wie sie Verf. benennt, an Stelle deren er die Hydrattheorie oder „physikalisch-chemische" empfiehlt. *M. Herschkowitsch.*

---

66. Über die chemischen Verbindungen der Metalle untereinander von N. Kurnakow (Journ. der Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (8) **31**, 927—948. 1899). In Form einer vorläufigen Mitteilung einer weitgedachten Untersuchung über den genannten Gegenstand macht Verf. folgende Resultate bekannt. Die Schmelztemperaturen der Natrium-, bezw. Kaliumamalgame steigen von einem gewissen Punkte ab mit wachsendem Quecksilbergehalt, erreichen ein Maximum, welches für das Natriumamalgam 346° und für das Kaliumamalgam 269·7° beträgt und dann wieder abnimmt. Die Zusammensetzung dieser ausgezeichneten Amalgame entspricht den Formeln Hg_2Na, bezw. Hg_2K. In der Reihe der Natriumamalgame wurde erst eine Abnahme der Schmelztemperatur beobachtet, bis die Zusammensetzung dem eutektischen Gemische entsprach, etwa 17·58 g-Atome Quecksilber auf 100 g-Atome Natrium. Ähnliches Verhalten zeigen die Legierungen aus Natrium und einem der Metalle: Kadmium, Blei, Wismut. Bei successivem Zusatz

von Natrium nimmt die Schmelztemperatur erst ab, bis das eutektische Gemisch erreicht ist; bei weiterem Zusatz von Natrium steigt die Schmelztemperatur der Legierungen, erreicht ein Maximum und nimmt dann rasch ab. Die Temperaturmaxima und die Zusammensetzung der entsprechenden Legierungen sind wie folgt: $NaCd_2$ — 395°, Na_2Pb — 420°, Na_3Bi — 720°. *M. Herschkowitsch.*

---

67. Über das Verhalten von Ammoniak zu einigen Salzen in wässeriger Lösung von D. Konowalow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (9) **13**, 985—1008. 1899). (Fortsetzung.) **Alkalien und Salze solcher Basen, die durch Ammoniak nicht gefällt werden.** Verf. untersuchte den Einfluss einiger Salze auf den Teildruck des Ammoniaks in einer (1·033-norm.) wässerigen Lösung desselben. Das allgemeine Ergebnis ist das, dass der genannte Teildruck unter dem Einfluss der mitgelösten Salze in einigen Fällen grösser, in anderen aber auch kleiner wird, wie aus folgender Tabelle zu sehen ist. Die Zahlen bedeuten die Zunahme, resp. Abnahme, wenn mit Minus versehen, des Teildruckes in mm Quecksilber und sind auf molekulare Konzentrationen der zugesetzten Salze berechnet.

	Hydrat	Karbonat	Acetat	Oxalat	Cyanat
Kalium	19·1	34·2	14·4	7·7	—
Natrium	15·3	27·8	10·7	4·4	—
Lithium	—	—	3·2	— 2·8	—
Calcium	—	—	—	— 7·2	—
Strontium	—	—	—	— 2·2	—
Baryum	—	—	20·1	2·1	—
Ammonium	—	—	—	2·0	—
Quecksilber (0·216-norm.)	—	—	—	—	— 9·8

Verfasser bemerkt, dass der Einfluss auf den Teildruck des Ammoniaks, resp. dessen Löslichkeit sowohl von der Natur der Basis wie von der Natur der Säure abhängt.

Ferner untersuchte Verf. den Unterschied der Löslichkeit einiger Salze in reinem Wasser (S) und in einer 3·098-norm. wässerigen Ammoniaklösung (S_1) und fand folgende Resultate:

	S	S_1
Kaliumchlorat $KClO_3$	— 65·60	52·50
Kaliumsulfat K_2SO_4	— 105·70	45·20
Calciumhydrat $Ca(OH)_2$	— 1·344	0·806
Quecksilbercyanat, $Hg(CN)_2$	— 92·99	204·30

Am Schlusse versucht Verf., die gewonnenen Resultate zu Gunsten der Hydrattheorie und zur Widerlegung der Ionentheorie zu verwerten.

M. Herschkowitsch.

---

68. Die Oxydation von mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Eisen von Henry J. Horstman Fenton und Henry Jackson (Journ. Chem. Soc. **75**, 1—11. 1899). Zwischen einwertigen Alkoholen und Wasserstoffperoxyd findet keine bemerkenswerte Wechselwirkung statt, weder ohne, noch mit Zusatz von Ferrosalz. Dagegen besteht ein erheblicher Unterschied bei der Oxydation von Äthylen-

glykol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit und Sorbit, indem Ferrosulfat eine kräftige Beschleunigung bewirkt. — Die Versuche wurden mit wässerigen Lösungen der Alkohole ausgeführt. Die zugesetzte Menge Ferrosalz entsprach $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Verbindungsgewicht Eisen auf ein Alkohol. Die Beobachtung, dass in dem Falle grössere Mengen des Katalysators erforderlich sind als z. B. in dem früher angegebenen der Oxydation von Weinsäure durch Luftsauerstoff deuten die Verfasser durch die Annahme, dass das gebildete Ferrisalz entsprechend langsamer verbraucht wird.

Speziell von Erythrit wird angegeben, dass Ferrisalz ein negatives Resultat ergiebt. Über die Wechselwirkung der erwähnten Alkohole mit Luft bei Gegenwart von Ferrosalz hat sich ergeben, dass der Vorgang (bis zur Grenze der Empfindlichkeit des angewendeten Reagens) nur dann stattfindet, wenn gleichzeitig Sonnenlicht zutritt. *W. Böttger.*

---

69. Charakterisierung racemischer Verbindungen von Fr. Stanley Kipping und W. Jackson Pope (Journ. Chem. Soc. **75**, 36—46. 1899). Zur Prüfung der von Ladenburg (Ber. **27**, 3065) angegebenen Methode zur Unterscheidung enantiomorpher Gemenge und racemischer Verbindungen, welche auf der Untersuchung der optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Stoffe und der Lösung bei fraktionierter Krystallisation beruht, haben die Verfasser die Verhältnisse an Gemischen von *d*- und *l*-Natriumammoniumtartrat, *d*-Natriumkaliumtartrat und Racemat und von *d*-Kaliumbitartrat und Racemat untersucht. In jedem Falle trat Abscheidung von Krystallen ein, welche vorwiegend, aber in wechselndem Betrage, den schwerer löslichen Bestandteil enthielten. Eine Unterscheidung racemischer Verbindungen von Gemengen ist daher auf die angegebene Weise nicht möglich.

Es ist ferner beobachtet worden, dass Kaliumnatriumracemat durch Krystallisation in die Komponenten gespalten werden kann, obwohl die racemische Verbindung in dem Temperaturbereich stabiler ist. *W. Böttger.*

---

70. Absorption von Stickstoff bei Gasanalysen von Edward Divers (Journ. Chem. Soc. **75**, 82. 1899). Als Absorptionsmittel für Stickoxyd aus Gemischen mit Stickstoff hat der Verfasser mit Vorteil eine konzentrierte Lösung von Kalium- oder Natriumsulfit, zu welchem etwas Alkalihydroxyd gegeben wird, benutzt. Die Wirksamkeit soll in der Bildung von Hyponitrososulfat $Na_2N_2O_2SO_3$ bestehen. *W. Böttger.*

---

71. Studien über Terpene und verwandte Verbindungen. Nitrokampfer und seine Derivate. IV. Nitrokampfer als Beispiel dynamischer Isomerie von T. Martin Lowry (Journ. Chem Soc. **75**, 211—244. 1899). Der Verfasser giebt eine zusammenfassende Übersicht über die Fälle, in denen die Erscheinung der Veränderung des optischen Drehvermögens beobachtet worden ist, und erörtert die mutmasslichen Gründe dafür. Speziell für den Fall des Nitrokampfers, von welchem im festen Zustande nur eine bei 102° schmelzende Form bekannt ist, hat der Verfasser die Abhängigkeit des Vorganges von der Natur des Lösungsmittels und von anderen Umständen in eingehender Weise untersucht. Es besteht ein wesentlicher Unterschied des anfänglichen Drehvermögens in den Lösungsmitteln, welche der Fettreihe, und in denen, welche der aromatischen Reihe angehören. Eine Aus-

nahme macht indessen Schwefelkohlenstoff. Die Einführung einer Seitenkette in Benzol bedingt eine Abnahme im Drehvermögen der Lösung. In manchen Lösungsmitteln hängt das anfängliche Drehvermögen in ausgesprochener Weise von der Konzentration ab (Benzol), in anderen (Chloroform) ist dies nicht zu erkennen. In der aromatischen Reihe bestehen zwischen den Gliedern einer homologen Reihe beträchtliche Unterschiede, in der Fettreihe dagegen nicht. Der Betrag der Umwandlung in die Pseudoform lässt sich nur schätzungsweise angeben, und zwar beträgt in Lösungsmitteln der beiden Klassen die Menge der Pseudoform etwa 7%.

Hinsichtlich der Geschwindigkeit der Umwandlung sind grosse Unterschiede zu erkennen. In sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln findet der Vorgang wesentlich rascher statt als in Kohlenwasserstoffen oder als in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Durch Erhöhung der Temperatur wird eine erhebliche Beschleunigung bewirkt. In Chloroformlösungen sind bisher noch unaufgeklärte Verzögerungen beobachtet worden. Dies deutet der Verfasser durch die Annahme, dass die Anwesenheit gewisser Stoffe unter bestimmten Verhältnissen notwendig ist, da sich herausgestellt hat, dass Piperidin und andere basische Stoffe die Umwandlungsgeschwindigkeit ganz wesentlich erhöhen. Von Säuren liess sich ein ähnlicher Einfluss nicht beobachten, wohl aber ein ziemlich stark wechselnder bei den einzelnen Neutralsalzen.

In vollständigerer Weise konnte die Untersuchung am π-Bromnitrokampfer durchgeführt werden. Von diesem kennt man die tetragonale normale Form mit dem Schmelzpunkt 108° und die orthorhombische Pseudoform mit dem Schmelzpunkt 142°. Die einer besonderen dritten Form zugeschriebene Schmelztemperatur 126° stellt die Gleichgewichtstemperatur zwischen der festen Pseudoform und dem flüssigen Gemisch der beiden tautomeren Formen vor. — Die Umwandlung der reinen Formen in das Gleichgewichtsgemisch im gelösten Zustande erfolgt nach den Gesetzen für Vorgänge erster Ordnung. Das Verhältnis der Pseudo- und der normalen Form im Gleichgewichtszustande lässt sich hier genau bestimmen und beträgt 1 : 17. Mit der Veränderung gehen keine solchen des Normalgewichts einher.

Im Anschluss an diese Mitteilungen erörtert der Verfasser die Vorgänge der Krystallisation aus einer Lösung des Gemisches, des Erstarrens einer Schmelze und der Verdampfung der reinen Stoffe. Vom π-Bromnitrokampfer hat die normale Form die grössere scheinbare Löslichkeit, und beim Nitrokampfer ist anscheinend eine Umwandlung in die Pseudoform durch einen Sublimationsvorgang festgestellt worden. Schliesslich befürwortet der Verfasser die Zusammenfassung derartiger Isomeriefälle unter den Begriff der dynamischen Isomerie und weist besonders auf die Beteiligung hin, die Butlerow an der Erkenntnis des Einflusses katalytisch wirkender Stoffe auf derartige Änderungen hat. Ferner hebt der Verfasser hervor, dass chemischen Methoden bei der Beurteilung ähnlicher Verhältnisse wegen der Nachbildung des bei der Reaktion verbrauchten Stoffes aus dem damit in Gleichgewicht befindlichen nur geringere Bedeutung beizumessen ist.

Der Unterschied im Verhalten isomorpher und polymorpher Stoffe wird dahin charakterisiert, dass bei den Übergängen zwischen der festen und der flüssigen Phase die Zeit im ersteren Falle meistens eine erhebliche Rolle spielt.

W. Böttger.

72. Die Volumänderungen durch Verdünnung wässeriger Lösungen von Edward Bruce Herschel Wade (Journ. Chem. Soc. **75**, 254—277. 1899). Zu seinen Versuchen benutzte der Verfasser einen Apparat, welcher so konstruiert ist, dass die zu mischenden Flüssigkeiten sich in den durch einen Quecksilberverschluss getrennten Schenkeln eines *U*-Rohres befinden. Die Schenkel laufen in Kapillaren aus, zwischen denen eine Skala angebracht ist, an welcher nach dem Stand der Flüssigkeiten die Änderung des Volums beobachtet wird. Der Gehalt der Lösung wird vor und nach der Verdünnung ermittelt. Die Temperatur wird auf 0·02° konstant gehalten.

Zwischen X, der Volumverminderung in ccm beim Vermischen von 100 Litern einer Lösung, welche n Grammäquivalente des gelösten Stoffes enthält, mit dem gleichen Volum Wasser, und n hat sich die folgende Beziehung ergeben; $X = \frac{n^b}{a}$, worin a und b individuelle Konstanten bedeuten. Die untersuchten Stoffe sind: *HCl*, *NaCl*, *KCl*, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $K_4Fe(CN_6)$, Oxalsäure, Rohrzucker und Harnsäure. Für Kaliumferrocyanid und Oxalsäure trifft die angegebene Beziehung jedoch nicht zu. Bei vergleichbaren Stoffen ändert sich X in regelmässiger Weise mit dem Äquivalentgewicht. Der Verfasser hat ferner die Änderungen des scheinbaren Volums eines Grammäquivalents des gelösten Stoffes beim Verdünnen auf das doppelte Volum berechnet und angegeben. *W. Böttger.*

---

73. Stellungsisomerie und optisches Drehvermögen; die Methyl- und Äthylester der Benzol- und *o*-, *m*- und *p*-Toluyläpfelsäure von Percy Frankland und Fr. M. Wharton (Journ. Chem. Soc. **75**, 337—347. 1899). Die Untersuchung des Drehvermögens der genannten Stoffe in einem Temperaturbereich zwischen 21 und 136° hat ergeben, dass durch Einführung der Acidylgruppen das Drehvermögen abnimmt, und zwar in bestimmter Reihenfolge der Gruppen für die beiden Esterreihen. Die Anordnung ist jedoch mit der Temperatur veränderlich. Eine Ausnahme von der Regelmässigkeit macht der *o*-Toluyläpfelsäuremethylester, welcher ein grösseres Drehvermögen besitzt als der Äpfelsäuremethylester. *W. Böttger.*

---

74. Einige Regelmässigkeiten im Drehvermögen homologer Reihen optisch aktiver Verbindungen von Percy Frankland (Journ. Chem. Soc. **75**, 347—371. 1899). Anknüpfend an die obigen (s. vorherg. Ref.) Beobachtungen sucht der Verfasser durch eine umfangreiche Zusammenstellung der bekannten Thatsachen zu zeigen, dass der Wert des Asymmetrieproduktes sich viel unregelmässiger mit dem Drehvermögen ändert als der nach dem Traubeschen Verfahren bestimmte Associationsgrad. Das Auftreten eines Maximum in einer homologen Reihe wird so gedeutet, dass die Änderung des Drehvermögens von den beiden Einflüssen: der Veränderung der Zusammensetzung und der Association, bestimmt wird. In anderen Fällen kommen jedoch noch andere Umstände, wie stereochemische Verhältnisse, in Frage, und ferner sind besonders für die Anfangsglieder stärkere Abweichungen zu erwarten.

Auf die speziellen Ergebnisse der Untersuchung kann an dieser Stelle nur verwiesen werden. *W. Böttger.*

---

75. Eine Methode zum Studium des Polymorphismus und über Polymorphismus als Ursache einiger thermischer Eigentümlichkeiten des Chloralhydrats von William Jackson Pope (Journ. Chem. Soc. **75**, 455—465. 1899). Zur Aufklärung der von Berthelot gefundenen Thatsache, dass die Schmelzwärme von Chloralhydrat einen mit der nach der Erstarrung verlaufenen Zeit veränderlichen Wert hat, hat der Verfasser die Untersuchung angestellt und gefunden, dass dieser Stoff in zwei Formen krystallisiert. Geschmolzenes Chloralhydrat erstarrt in kleinen Nadeln, welche sich in die in monosymmetrischen Tafeln krystallisierende, bei niederen Temperaturen beständige α-Modifikation umwandeln. Da die Umwandlung bei mittleren Temperaturen ziemlich langsam erfolgt, konnte das Fortschreiten dieses Vorganges durch photographische Aufnahmen eines Präparates zwischen gekreuzten Nikols verfolgt werden.

Aus der Beobachtung, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit mit Erniedrigung der Temperatur zunimmt, ergiebt sich, dass der Umwandlungspunkt jedenfalls nicht weit ab vom Schmelzpunkte liegt. Es ist jedoch nicht durch die entgegengesetzte Umwandlung der Beweis gebracht, dass es sich um einen Fall von Enantiotropie handelt.

Bromalhydrat ist nicht dimorph. Beim Menthol, welches nach dem Verfasser dimorph (vergl. **33**, 383) ist, konnte die Umwandlung wegen zu grosser Geschwindigkeit auf diese Weise nicht verfolgt werden. *W. Bottger.*

---

76. Esterifikationskonstanten von substituierten Essigsäuren von John J. Sudborough und Lorenzo L. Lloyd (Journ. Chem. Soc. **75**, 467—483. 1899). Die Verff. haben die Geschwindigkeit der Esterbildung nachstehender Säuren in äthylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von $^1/_{40}$-norm. *HCl* bestimmt. Da, wie festgestellt wurde, die Konstanten dem Gehalt an *HCl* proportional wachsen, benutzen die Verff. zur Darstellung des Einflusses des Charakters der Säure den Ausdruck $E^{14{\cdot}5}_{C_2H_5OH}$, welcher sich auf Bildung des Äthylesters bei 14·5° und Gegenwart von Normalsalzsäure bezieht.

	$E^{14{\cdot}5}_{C_2H_5OH}$
Essigsäure	3·661
Propionsäure	3·049
Chloressigsäure	2·432
Phenylessigsäure	2·068
Bromessigsäure	1·994
Jodessigsäure	1·713
Isobuttersäure	1·02
Trimethylessigsäure	0·091
Dichloressigsäure	0·064
Diphenylessigsäure	0·0559
Dibromessigsäure	0·0510
Trichloressigsäure	0·0372
α-Bromisobuttersäure	0·0356
$\alpha\alpha$-Dibromisobuttersäure	0·0242
Tribromessigsäure	0·0135

Aus dem Umstande, dass diese Werte eine andere Reihe bilden wie die Affinitätsgrössen dieser Säuren, leiten die Verff. den Schluss ab, dass bei Gegenwart

einer gleichen Menge des Katalysators ($H^{\cdot}$) der konstitutive Einfluss der Säure, dagegen nach dem autokatalytischen Verfahren der in dem Werte der Affinitätsgrösse zum Ausdruck kommende Säurecharakter hervortritt. Abgesehen von der katalytischen Beeinflussung der Esterbildung durch Wasserstoffion stehen demnach der Grad der Ionenbildung und der Wert der Esterbildungsgeschwindigkeit in keinem engeren Zusammenhange (Ref.).

In entsprechender Weise erörtern die Verff. die vorliegenden Versuche über die Verseifung der Ester bei Gegenwart von Wasserstoffion und durch Alkali.

W. Böttger.

---

77. Die Einwirkung von Stickoxyd auf Stickstoffperoxyd von Harold Baily Dixon und James Dysart Peterkin (Journ. Chem. Soc. **75**, 613—630. 1899). Um festzustellen, ob Bildung von Trioxyd aus diesen Gasen nach dem Schema: $NO_2 + NO = N_2O_3$ stattfindet, haben die Verff. die Volumänderung beim Vermischen bestimmter Mengen in einem geeigneten Apparat gemessen. Es hat sich hierbei ergeben, dass keine oder jedenfalls eine die Versuchsfehler nicht wesentlich übersteigende Kontraktion eintritt. Mit Erhöhung der Temperatur findet vielmehr eine deutliche Dilatation (beim Arbeiten unter Atmosphärendruck) statt. Dasselbe ist der Fall, wenn Peroxyd mit einem indifferenten Gase, wie CO, CO_2 oder N_2O, vermischt wird. Die Ausdehnung beträgt etwa 8%. Diese Ergebnisse deuten die Verff. durch die Annahme, dass zu gewissem Betrage Trioxyd gebildet wird. Die beim Verdünnen des Peroxyds eintretende Ausdehnung durch Zerfall von noch vorhandenem Tetroxyd gleicht die Kontraktion ungefähr aus. Durch die vorhandenen Dichtebestimmungen werden die Folgerungen nicht entkräftet. Die Versuchstemperatur betrug zwischen 27 bis 30°. *W. Böttger.*

---

78. Die verhältnismässige Wirksamkeit und Brauchbarkeit verschiedener Formen von Destillierkolben für fraktionierte Destillation mit einer Beschreibung einiger neuer Formen, welche besondere Vorteile besitzen von Sydney Young (Journ. Chem. Soc. **75**, 679—710. 1899). Eine Zusammenfassung der hier wiedergegebenen reichen Erfahrungen des Verf. über den angedeuteten Gegenstand ist kaum ausführbar; der Ref. muss sich daher begnügen, auf die Gründlichkeit, mit welcher die Frage experimentell behandelt worden ist, hinzuweisen.

W. Böttger.

---

79. Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten von Hexamethylen von Sydney Young und Emily C. Fortey (Journ. Chem. Soc. **75**, 873—883. 1899). Das durch Gefrierenlassen sehr sorgfältig gereinigte Präparat ergab folgende Daten:

Schmelzpunkt 4·7°;	Siedepunkt 80·85°.		
Spezifisches Gewicht:	0·79675	0·78715	0·78280
bei	0	10·7	14·5°.

Die kritische Temperatur liegt bei 280·0°, der kritische Druck beträgt 30252 mm, das kritische Molekularvolum 306·7, das kritische spezifische Volum 3·659 cmm. Ausser diesen Angaben enthält die Abhandlung noch Tabellen über die gemessenen und mit Hilfe von Biots Formel berechneten Dampfdrucke, über die Molekular- und spezifischen Volume der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei ver-

schiedenen Temperaturen und eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten mittleren Dichten. — Aus dem Vergleich mit den entsprechenden Werten von Benzol und *n*-Hexan ergiebt sich eine nähere Übereinstimmung mit ersterem. Das Verhältnis der wirklichen zur theoretischen kritischen Dampfdichte ist für Hexamethylen niedriger als für andere Kohlenwasserstoffe und beträgt 3·703.

W. Böttger.

---

80. Einfluss von Substitution auf das spezifische Drehvermögen in der Bornylaminreihe von Martin Onslow Forster (Journ. Chem. Soc. **75**, 934—954. 1899). Der Verf. hat Derivate dieses Stoffes untersucht, um den Einfluss der Substitution des Amidowasserstoffs in einer Gruppe, die mit asymmetrischem Kohlenstoff in Verbindung steht, sowie den des Überganges von dreiwertigem in fünfwertigen asymmetrischen Stickstoff zu erkennen. Über den ersten Punkt giebt folgende Tabelle Auskunft:

	$[M]_D$ flüssig	$[M]_D$ in Benzol	$[M]_D$ in Alkohol
Bornylamin	—	+ 87·3	+ 70·7
Methylbornylamin	+ 161·6	160·1	135·3
Äthylbornylamin	168·3	163·4	136·4
n-Propylbornylamin	173·5	169·8	140·4
iso-Propylbornylamin	163·8	158·1	123·4
Butylbornylamin	170·7	167·8	135·4
Dimethylbornylamin	113·1	107·8	88·1
Diäthylbornylamin	—	130·8	105·5

Von besonderen Beobachtungen ist noch der wesentliche Unterschied in der Beeinflussung des Drehvermögens durch Einführung von zwei Methyl-, resp. einer Äthylgruppe zu erwähnen. Der Verf. vermutet, dass dies möglicherweise mit der Existenz von dreiwertigem, asymmetrischem Stickstoff zusammenhängt. Die untersuchten Bornylammoniumjodide ergaben schwache Linksdrehung, während die Hydrojodide der Alkylbornylamine stärker rechts drehen als die entsprechenden Basen.

W Böttger.

---

81. Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds von David Leonard Chapman und F. August Lidbury (Journ. Chem. Soc. **75**, 973—978. 1899). Die Beobachtung, dass auf verschiedene Weisen hergestellte Proben des vermeintlichen Suboxyds einen höheren und wechselnden Gehalt an Phosphor ergeben, als der Formel P_4O entspricht, deuten die Verff. durch die Annahme, dass die verschiedenen Produkte nur unreinen roten Phosphor vorstellen. Die Verunreinigungen sollen in Produkten der Wechselwirkung des fein zerteilten Phosphors mit feuchter Luft bestehen.

W. Böttger.

---

82. Eine Methode zur Unterscheidung zwischen „nichtracemischen" und „racemischen" Flüssigkeiten von W. J. Pope und St. J. Peachy (Journ. Chem. Soc. **75**, 1111—1119. 1899). Die Entscheidung über die racemische oder nicht racemische Natur von Flüssigkeiten lässt sich in der folgenden Weise erbringen. Die Veränderung des Drehvermögens eines Stoffes mit der Änderung des Lösungsmittels steht jedenfalls mit einer für die verschiedenen Lösungsmittel in bestimmter Weise erfolgenden und von dem Associationsgrad abhängenden Änderung des Zu-

standes des gelösten Stoffes in Zusammenhang. Tritt eine Veränderung des Drehvermögens oder einer anderen Eigenschaft beim Vermischen einer Antipode mit dem äusserlich kompensierten Gemisch ein, so kann dies als Beweis für eine Zustandsänderung (z. B. der Molekulargrösse) in dem homogenen System angesehen werden. Umgekehrt ist zu erwarten, dass in dem Falle, dass das äusserlich kompensierte Gemisch nicht racemischer Natur ist, das System keine Änderung der Eigenschaften aufweist.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, dass Tetrahydrochinaldin, dessen Drehvermögen mit der Natur des Lösungsmittels stark wechselt, dasselbe molekulare Drehvermögen besitzt, wenn es in dem äusserlich kompensierten Gemisch gelöst wird. Ebenso zeigt es einen wenig abweichenden Wert dieser Eigenschaft, wenn es in Tetrahydrochinolin gelöst wird, welches vermutlich einen nicht erheblich verschiedenen Grad der Association hat. Eine Bestätigung dieses Befundes besteht in der Übereinstimmung der sonstigen Eigenschaften (Dichte und Brechungsvermögen) der Antipoden und des Gemisches.

Vom Pinen, welches höchstens geringe Association zeigt, ergiebt die *l*-Antipode wenig abweichende Werte des Drehvermögens, was mit einer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel (deren Association verschieden ist) in Zusammenhang gebracht werden kann. Das spezifische Drehvermögen von verschiedenen Gemischen aus *l*-Pinen und dem äusserlich kompensierten Gemenge ist innerhalb der Beobachtungsfehler gleich. Die Verff. schliessen hieraus, dass die „nichtracemische" Natur von Tetrahydrochinaldin und Pinen dadurch erwiesen sei. *W. Böttger.*

---

83. Die Charakterisierung von racemischen Flüssigkeiten von Fr. St. Kipping und W. J. Pope (Journ. Chem. Soc. **75**, 1119—1127. 1899). Die Verf. wenden sich zunächst gegen die von Ladenburg (**32**, 661) angegebene Methode zur Erkennung von Racemkörpern und berichten über Versuche, welche das Verhalten von Gemischen von *l*-Pinen und des äusserlich kompensierten Gemenges gegen Äthyl- und Methylalkohol betreffen. Es hat sich hierbei ergeben, dass in einem ziemlich weiten Konzentrationsbereich an *l*-Pinen ein konstantes Verhältnis des Drehvermögens in koëxistierenden Phasen besteht. Wie die Verfasser mit Hilfe des Verteilungssatzes ableiten, können hieraus jedoch keine Schlussfolgerungen über die racemische oder nichtracemische Natur des Pinens gezogen werden, dagegen würden die Ergebnisse mit der Annahme in Widerspruch stehen, dass das äusserlich kompensierte Gemisch in dem einen Lösungsmittel racemisch, im anderen dagegen nicht wäre. *W. Böttger.*

Bücherschau.

Elementares Lehrbuch der Physik nach den neuesten Anschauungen für höhere Schulen und zum Selbstunterricht von L. Dressel, S. J. Zweite Auflage. Zwei Bände, zusammen 1026 S. Freiburg, Herdersche Verlagshandlung 1900. Preis zusammen M. 15.—.

Die erste Auflage dieses Werkes ist seinerzeit (**17**, 758) besprochen worden, und der Berichterstatter hat damals einige Punkte namhaft gemacht, in denen ihm die Darstellung verbesserungsbedürftig erschien. Die vorliegende zweite Auflage

lässt erkennen, mit welcher Sorgfalt der Verfasser bestrebt gewesen ist, vorhandene Anstände zu beseitigen, und die physikalischen Begriffe rein und sachgemäss herauszuarbeiten. Wenn hier auch noch nicht alles erreicht ist und der Verf. sich insbesondere noch nicht entschliessen kann, dem Energiebegriff die herrschende Stelle einzuräumen, welche der Berichterstatter für notwendig hält, so darf doch zugestanden werden, dass das Werk diesem Ideale näher kommt, als viele andere über den gleichen Gegenstand.

Von Einzelheiten soll diesmal abgesehen werden. Nur zu Seite 321 und 357 ist zu bemerken, dass durch Abkühlen von Wasserdampf unter Null keineswegs Eis, sondern zunächst nur Wasser gebildet wird. Erst wenn die Temperatur bei der Abkühlung unter -15° gehalten wird, erhält man mit einiger Sicherheit Eis, sonst nur überkaltetes Wasser. Dies ist indessen eine Thatsache, deren Kenntnis merkwürdig wenig verbreitet ist, und deren Übersehen dem Verfasser nicht besonders zur Last gelegt werden darf.

Das Kapitel über Voltasche Ketten bedarf einer Umgestaltung im Sinne einer besseren Pädagogik. *W. O.*

Die Entwickelung der Physik im 19. Jahrhundert von A. Heydweiller. 32 S. Berlin, P. Parey 1900. Preis M. 1.—.

Die Jahrhundertwende hat uns eine wahre Flut von Rückblicken über die vergangene Periode gebracht, die nicht immer aus voller Sachkenntnis genommen worden sind. Insbesondere macht sich dabei erkennbar, wie wenig verbreitet eine unmittelbare Kenntnis der geschichtlichen Entwickelung unserer Wissenschaften ist, und wie oft tüchtige, ja ausgezeichnete Gelehrte sich hier auffallende Irrtümer zu Schulden kommen lassen.

Auch der vorliegende Vortrag ist von solchen Irrtümern nicht frei. So rührt der Nachweis der unsichtbaren Strahlen am roten Ende des Spektrums (Seite 10) nicht von Melloni her, sondern von Herschel; der der ultravioletten nicht von Daguerre, sondern von Ritter.

Ferner ist zu erwähnen, dass der Verfasser ein Anhänger der mechanistischen Hypothese ist und daher wie fast alle Vertreter dieses Standpunktes deren hypothetischen Charakter nicht so zur Geltung kommen lässt, wie dies namentlich bei einer geschichtlichen Darstellung zu wünschen wäre. Über die Energetik wird bemerkt, dass es möglich sei, sie von den geschichtlich anhaftenden mechanistischen Vorstellungen zu befreien. „Dass dies möglich ist, unterliegt ja keinem Zweifel, aber ich kann nicht finden, dass durch diese Abstraktion viel gewonnen wurde, glaube vielmehr, dass die kinetischen Vorstellungen noch immer einen guten Führer auf dem Entdeckungswege abgeben, wenn sie auch mitunter in den Sumpf leiten.“ Wie wahr! *W. O.*

Berichtigungen zu Bd. 35:

Auf Seite 97, Zeile 15 v. u. ist statt vorhergehenden zu lesen: später zu veröffentlichenden.

„ 211, „ 13 v. u. ist statt: Röhre entlang und lässt zu lesen: so wandern die einzelnen Blasen die Röhre entlang und lassen.

Über die Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten.

Von

B. Bernard Turner.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Theoretische Grundlage der Methode. — 3. Die praktische Methode. — 4. Verbesserung des Apparates. — 5. Einige Schwierigkeiten und Vorsichtsmassregeln. — 6. Temperaturkoëffizient des Apparates. — 7. Die Resultate.

1. Einleitung.

In den letzten Jahren ist es von mehreren Seiten anerkannt worden, dass die Dielektrizitätskonstante (D. E.) einer Flüssigkeit eine zur Erklärung ihres physikalisch-chemischen Verhaltens sehr wichtige Eigenschaft ist. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Nernst habe ich es deshalb unternommen, die D. E. einer beschränkten Anzahl reiner wohldefinierter Flüssigkeiten, die später als Aichflüssigkeiten dienen könnten, festzustellen und gelegentlich die von ihm ausgearbeitete Methode[1]) auf den höchsten erreichbaren Grad der Genauigkeit zu bringen. Zu diesem Zweck waren noch manche Erfahrungen und einige Abänderungen nötig, die hier kurz beschrieben werden[2]).

Die erreichte Genauigkeit scheint den vom Erfinder für diese Methode gemachten Anspruch ganz zu rechtfertigen, wie unten zu ersehen ist. Nichtsdestoweniger kommen Fehler von einem oder selbst mehreren Prozenten leicht vor, worauf die schlechte Übereinstimmung der bisherigen Angaben zurückzuführen ist.

Ich gebe zuerst einige theoretische Betrachtungen, die die nötigen Bedingungen einer genauen Bestimmung klarlegen sollen.

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. **14**, 622 (1894).

[2]) Wegen beschränkten Raumes habe ich hier manche der gesammelten Erfahrungen der vorkommenden Schwierigkeiten und ihrer Beseitigung übergehen müssen. Wer sich dafür interessiert, wird dieselben, sowohl wie weitere Einzelheiten der gewonnenen Resultate in meiner Inaugural-Dissertation vor der Universität Göttingen finden, welche von Herrn Prof. Nernst, Institut physikalische Chemie, Göttingen, resp. vom Verfasser. Cornell University, Ithaco N. V. Amerika, gegen Sendung von Portokosten frei zu beziehen ist.

2. Theoretische Grundlage der Methode.

Die Dielektrizitätskonstante D. E. eines Mediums wird bekanntlich definiert als das Verhältnis der Kapazität eines Leitersystems in ganz von dem Medium erfüllten Raume zur Kapazität desselben Systems, wenn bei unveränderter Lage das Medium entfernt wird (also in Vacuo: siehe unten Seite 411).

Es ist aber praktisch unmöglich, den ganzen umgebenden Raum eines Systems (worin natürlich auch die Messinstrumente u. s. w. inbegriffen sind) mit der Versuchsflüssigkeit zu erfüllen. Auch ist der durch Vernachlässigung der unerfüllten Teile bedingte Fehler manchmal viel grösser, als man erwarten würde. Es kommt also hauptsächlich darauf an, die nötige Korrektion zu bestimmen.

Durch den Faradayschen Begriff der Kraftlinien können wir verschiedenen Teilen der Leiteroberfläche[1]) gewisse Bruchteile der Kapazität zugeteilt denken. Diese werden der ihnen entspringenden Anzahl Kraftlinien, dividiert durch den gesamten Potentialunterschied längs der Kraftlinien, proportional und können in sehr wenigen Fällen aus den geometrischen Verhältnissen berechnet werden. Praktisch verfahren wir so, dass wir zwei Systeme untersuchen, die zum Teil identisch sind, um die Kapazität dieser Teile zu eliminieren, durch Subtraktion voneinander der Kapazitätsänderungen bei Erfüllung mit der Versuchsflüssigkeit der nicht identischen Teile. Dabei muss aber entweder keine oder eine in beiden Systemen gleiche Veränderung der in den nicht erfüllten Teilen durch Einbringung der Flüssigkeit hervorgebrachten Kraftlinienverteilung stattfinden. Es empfiehlt sich also, zu untersuchen, in welchen Fällen eine solche Veränderung vorkommen kann.

Die Kraftlinienverteilung ist bekanntlich dadurch bedingt, dass ihre Dichte an jeder Stelle eines Mediums proportional der Grösse der Kraft oder, was auf eins herauskommt, proportional dem Potentialgefälle ist. In zwei verschiedenen Medien verhalten sich die zwei Proportionalitätskonstanten wie die entsprechenden D. E. Demgemäss wird bei Einbringung eines Mediums und Vergrösserung der Kapazität entweder die Kraftliniendichte vergrössert oder der Potentialunterschied vermindert. Bleiben die Ladungen konstant, so müssen Kraftlinien von den nicht erfüllten Teilen, falls das System nicht ganz erfüllt ist, weggenommen werden, um die Anzahl der die erfüllten Teile durchsetzenden zu vermehren. Ausserdem kann auch eine Richtungsänderung der Kraftlinien

[1]) Streng genommen ist die Kapazität eher eine Eigenschaft des Raumes, der von den Kraftlinien durchsetzt ist, als der Oberfläche, auf welcher sie endigen.

hervorgebracht werden, wodurch auch bei konstant gehaltenem Potentialunterschied und daraus folgendem Unverändertbleiben der in weiterer Entfernung vom eingebrachten Medium laufenden Kraftlinien, einige Kraftlinien, die eben ausserhalb des Mediums der Leitoberfläche entspringen, in die Flüssigkeit hineingezogen werden. Diese sogenannte „Kraftlinieneinziehung" wird zur Folge haben, dass die D. E. nicht mehr, wie sonst, direkt durch das Verhältnis der Anzahl der den erfüllten Teil durchsetzenden Kraftlinien zu der in demselben Raumteil bei Abwesenheit des Mediums gegeben wird, und zwar wird letzteres höher ausfallen.

Glücklicherweise kann diese Kraftlinieneinziehung nur dann stattfinden, wenn die Fläche, zu welcher die Flüssigkeit eingefüllt ist, schon vor Einbringung derselben von den Kraftlinien schief geschnitten war[1]):

[1]) In diesem Falle werden die Kraftlinien eine der Lichtbrechung analoge Biegung erfahren, nur aber vom Normal, und so, dass die Tangenten statt die Sinuse einander im Verhältnis der D. E. stehen. Ein einfacher Beweis dafür ist folgender.

Betrachten wir ein kleines Raumelement, worin die Kraftlinien als Geraden gleichmässigen Abstands angenommen werden können. Da einerseits keine Kraftlinien in der Oberfläche endigen, und auch die Isopotentialflächen, die notwendig in sich selbst geschlossene Flächen sind, nicht beim Durchgang durch die Oberfläche verloren gehen können, und da andererseits das Verhältnis des Isopotentialflächenabstands zum Kraftlinienabstand im Medium im Verhältnis der D. E. grösser als im leeren Raume sein muss, müssen die Kraftlinien im Medium schiefer verlaufen. Der Brechungswinkel ergiebt sich leicht nach folgendem Wege. Sei der Einfallswinkel der Kraftlinien α, der Austrittswinkel β, der Kraftlinienabstand im leeren Raume und im Medium d_1, resp. d_2, die Isopotentialflächenabstände v_1, resp. v_2 und die D. E. des Mediums K, dann bestehen die Beziehungen:

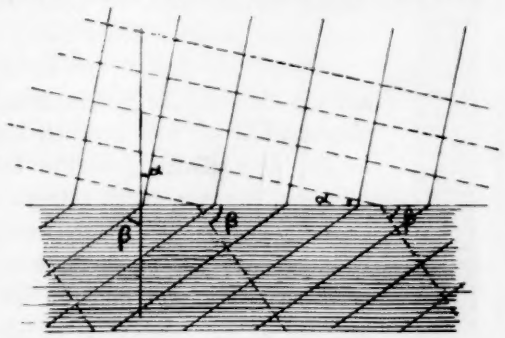


Fig. 1.

1. $\dfrac{d_1}{\cos\alpha} = \dfrac{d_2}{\cos\beta}$ = Abstand der Schnittpunkte der Kraftlinien auf der Oberfläche.

2. $\dfrac{v_1}{\sin\alpha} = \dfrac{v_2}{\sin\beta}$ = Abstand der Schnittlinien der Isopotentialflächen auf der Oberfläche.

3. $\dfrac{v_2}{d_2} = K\,\dfrac{v_1}{d_1}$.

falls aber die Grenzfläche überall entweder mit der vormaligen Richtung der Kraftlinien oder mit einer Isopotentialfläche zusammenfällt, das heisst parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien steht, findet keine Einziehung statt.

Der allgemeine Beweis dieses Satzes muss in den Lehrbüchern der mathematischen Physik nachgeschlagen werden. Ein einfacher Fall, der in den folgenden Untersuchungen benutzt wird, mag hier ohne höhere Analyse behandelt werden.

Fig. 2.

Fig. 2 stellt einen Durchschnitt eines elektrostatischen Feldes zwischen zwei planparallelen Platten dar[1]), wobei diese so gross im Vergleich zum Abstand gedacht sind, dass der Einfluss der Enden ausfällt. Bei konstant gehaltenem Potential wird ein Medium bis auf ein gewisses Niveau eingebracht. Die Isopotentialflächen bleiben in Anzahl unverändert, die Kraftlinien vermehren sich aber im Medium im Verhältnis der D. E. In einiger Entfernung von der Grenzfläche muss offenbar das Feld sowohl im Medium wie ausserhalb desselben homogen bleiben, indem die Ladungen gleichmässig verteilt sind, die Kraftlinien senkrecht, die Isopotentialflächen parallel den Platten verlaufen.

Wenn die Dichte der Elektrizität auf beiden Seiten bis auf die Grenzfläche gleichmässig bleibt, um da sprungweise überzugehen — was wirklich der Fall ist —, so wird eine in der Grenzfläche gedachte Elektrizitätsmenge eine Kraft erfahren, die wir durch Integration der von jedem Ladungselement auf beiden Seiten ausgeübten Kräften bestimmen können. Auf der einen Seite sind diese Ladungen aber unverändert. Auf der anderen ist jedes Element im Verhältnis der D. E. vermehrt, jedoch die Kraft, die von demselben ausgeübt wird, da diese nach dem Elementargesetz

Aus 1. folgt $\frac{d_2}{d_1} = \frac{\cos\beta}{\cos\alpha}$,

aus 2. folgt $\frac{v_2}{v_1} = \frac{\sin\beta}{\sin\alpha}$,

aus 3. folgt $\frac{v_2}{v_1} = K\frac{d_2}{d_1}$,

$$\frac{\sin\beta}{\sin\alpha} = K\frac{\cos\beta}{\cos\alpha} \text{ und weshalb } \operatorname{tg}\beta = K\operatorname{tg}\alpha.$$

[1]) Ähnlich wird es bei koaxialen Cylindern sein, nur ist da der Abstand der inneren Isopotentialflächen natürlich kleiner als der der äusseren.

der elektrostatischen Kräfte auch der D. E. des dazwischen liegenden Mediums umgekehrt proportional ist, bleibt gerade so gross wie vorher. Folglich wird wie vorher die Richtung der resultierenden Kraft, d. h. die Kraftlinie, senkrecht zu den Platten sein. Nehmen wir aber an, die Dichte der Ladung nehme in der Nähe der Grenzfläche zu [1]). Dann müssen sich die Isopotentialflächen, deren Abstand umgekehrt proportional der Kraftliniendichte ist, den Platten annähern. Da ihre Anzahl aber unverändert bleibt, so werden sie in der Mitte des Feldes entsprechend weiter voneinander abstehen und folglich auch die Kraftlinien hier weniger dicht sein. Letztere nehmen also, wenn sie sich der Grenzfläche annähern, eine mehr und mehr gekrümmte Gestalt an (siehe Fig. 3). Diese Krümmung muss aber auf der einen oder anderen Seite der Grenzfläche wieder abnehmen, da die weit entfernten Linien auch senkrechte Geraden sind und die Kraftlinienbrechung in der Grenzfläche nur eine Grössenänderung der Krümmung, nicht aber ihr Verschwinden, noch Vorzeichenumschlag hervorbringen kann. Nimmt die Krümmung aber ab, so liegen die Kraftlinien dichter aneinander in der Mitte als in der Nähe der Platten, weshalb auch die Isopotentialflächen weniger voneinander in der Mitte abstehen sollten. Dagegen sind sie schon nach den Platten hinweggerückt und werden noch von der Mitte abbiegen, solange die Kraftlinien, die sie notwendig senkrecht schneiden müssen, schräg verlaufen. Eine erst zunehmende und dann abnehmende Krümmung der Kraftlinien ist also unmöglich: nur in der Nähe der freien Enden wird sich eine stetig zunehmende Krümmung zeigen, um an den Rändern weit in den freien Raum hinaus zu bauchen.

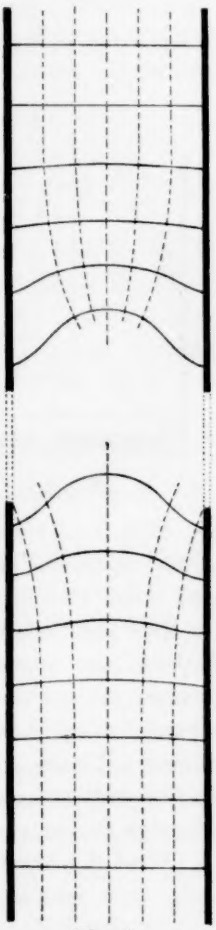


Fig. 3.

Der Verlauf der Kraftlinien in dem unten beschriebenen dielektrischen Trog wird etwa wie in beistehender Figur sein. Zwischen Scheibe und Boden verlaufen sie am dichtesten und annähernd senkrecht und

[1]) Eine gleiche Reductio ad absurdum gilt augenscheinlich auch für eine Abnahme.

gleichmässig verteilt; an den Rändern der Scheibe sind sie etwas weniger dicht zur Trogwand ausgestrahlt. Folglich werden die spärlicher von der oberen Seite der Scheibe zur Trogwand verlaufenden Kraftlinien in die Höhe gedrängt, während die noch spärlicheren vom Stift ausströmenden Linien allmählich, mit wachsender Entfernung vom Boden und abnehmendem Einfluss der Scheibe, einen mehr horizontalen Verlauf annehmen. Endlich in der Nähe des Trograndes werden sie wieder schief, aber nach der anderen Richtung geneigt, bis man schliesslich zu Linien gelangt, die, von der Zuleitung und äusseren Umgebung ausgehend, sich am Trograndе wieder sternförmig und an der Aussenwand des Troges senkrecht versammeln. Bringen wir jetzt einen Deckel an den Trog, so werden die im oberen Teile des Troges schon schief verlaufenden Linien infolge der höheren Dielektrizität der Deckelsubstanz (Ebonit etwa 2·8, Glas 5—7) eingezogen und deshalb im Troge noch schiefer wie vorher verlaufen. Die Lage der annähernd horizontalen Linien wird jetzt etwas niedriger sein.

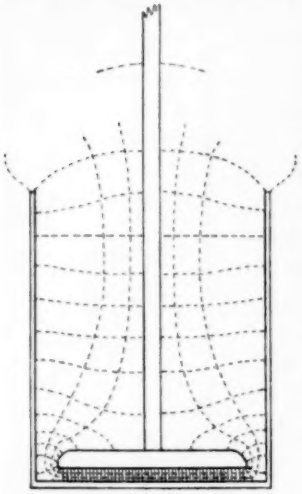


Fig. 4.

Das Feld bleibt offenbar beim Erheben der Scheibe (Nernstsche Methode zur absoluten Dielektrizitätsbestimmung) ganz ähnlich, nur kommen die horizontalen Linien etwas (nicht ganz so viel wie die Erhebung beträgt) höher hinauf, und die ganz ausserhalb des Troges verlaufenden Linien werden ein wenig vermehrt. Die Verminderung der Kraftliniendichte unter der Scheibe bewirkt, dass die vom Stift ausgehenden Linien einen grösseren Bruchteil der ganzen Kapazität bilden.

Wird die Scheibe durch einen blossen Stift ersetzt, so strahlen die Linien von seinem unteren Ende schief nach unten aus, während das Feld in der Nähe des Trograndes fast unverändert bleibt. Nur verlaufen jetzt keine Kraftlinien ganz horizontal, aber in der Mitte des Troges, wo der Einfluss der Enden kleiner ist, nähern sie sich dem horizontalen Verlauf, den sie in unendlich langem Hohlcylinder haben müssten.

Aus dieser Figur sehen wir deutlich, dass „Kraftlinieneinziehung" in genügend hohen Trogen fast ganz zu vermeiden ist, indem wir die Flüssigkeit jedesmal auf ein durch Probieren auszufindendes günstigstes

Niveau bringen, das in etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ Höhe liegt. Bei höherer sowohl wie bei niedrigerer Füllung wird die Kapazitätsvermehrung durch Einbringung der Flüssigkeit grösser sein, als sich aus der früheren Kapazität dieses Raumes multipliziert mit der D. E. ausrechnet, welches um so bemerkbarer wird, je grösser die D. E. (siehe unten, Methode A). Da aber die Kraftlinien oben sehr sparsam vorhanden sind, wird dieser Unterschied nur bei sehr niedriger Füllung einen grösseren Wert annehmen.

3. Die praktische Methode.

In der schon zitierten Arbeit von Nernst sind zwei Methoden angegeben zur Eliminierung der „äusseren“[1]) Kapazität:

1. Die Vergleichsmethode (loc. cit. S. 639), wobei die Kapazität des leeren Troges (s) subtrahiert wird von den Kapazitäten desselben mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt (S und S_0) und das Verhältnis derselben gleich gesetzt dem Verhältnis der um eins verminderten D. E. (wenn D und D_0):

$$\frac{S-s}{S_0-s}=\frac{D-1}{D_0-1} \quad \text{(Methode A).}$$

(Das gefundene Verhältnis wird durch Kraftlinieneinziehung vermehrt $[D>D_0]$.)

2. Die absolute Methode (loc. cit. S. 655—656), wobei das Verhältnis der Differenz der Kapazitäten bei verschiedenen Abständen der Scheibe vom Trogboden im erfüllten zu der im leeren Zustand gleich der D. E. gesetzt wird:

$$\frac{S_1-S_2}{s_1-s_2}=D \quad \text{(Methode B).}$$

(Der Einfluss der Kraftlinieneinziehung ist verkleinernd, da sie grösser sein wird bei grösserem Abstand und grösserer Dichte der Kraftlinien ausserhalb der Flüssigkeit; wird aber fast ganz aufgehoben.)

Dazu kam in dieser Untersuchung eine dritte, von Prof. Nernst vorgeschlagene Methode zur Verwendung.

3. Die Stiftmethode, wobei die Scheibe durch einen blossen Stift ersetzt wird, und die D. E. aus zwei Messungen in erfülltem und zwei in leerem Zustand wie oben ausgerechnet wird:

---

[1]) Unter diesem Namen wird hier die Kapazität der Zuleitungen, der äusseren Seite des Troges, des oberen unerfüllten Teiles desselben u. s. w. verstanden, d. h. derjenige Teil der angeschalteten Kapazität, der von ausserhalb der Flüssigkeit laufenden Kraftlinien herrührt.

$$\frac{S - S'}{s - s'} = D \quad \text{(Methode C)},$$

wo die gestrichelten Buchstaben die Stiftausschläge bedeuten.

(Hier wird das Verhältnis durch Kraftlinieneinziehung vermehrt, obgleich der Einfluss fast ganz aufgehoben ist: dagegen wird es durch Verschiedenheit der äusseren Felder vermindert.)

Diese dritte Methode, die die Vorteile bot, der Identität der äusseren Felder näher zu kommen, und eine grössere Differenz der zwei kombinierten Kapazitäten zu erreichen, wurde in folgendem hauptsächlich gebraucht.

Die Möglichkeit einer vierten Methode wird durch den untenstehenden Beweis erwiesen, dass bei gut konstruierten Trögen Kraftlinieneinziehung zu vernachlässigen ist. Man bestimmt ein für allemal den Betrag der äusseren Kapazität a durch irgend eine obiger Methoden (resp. durch Bestimmung der scheinbaren D. E. einer Flüssigkeit, deren wahre D. E. bekannt ist) und subtrahiert ihn von den beobachteten Kapazitäten des vollen und leeren Troges:

$$\frac{S - a}{s - a} = D \quad \text{(Methode D)}.$$

Diese einfachere Methode wird aber, da ihre Schlussfolgerung weniger direkt ist, in dem folgenden (ausgenommen bei Metaxylol) lieber nicht gebraucht.

4. Verbesserung des Apparates.

Der Kürze halber werde ich hier alle Veränderungen des Apparates, die nach und nach während der Messungen eingeführt waren, auf einmal beschreiben. Die verschiedene Genauigkeit, die wegen dieser allmählichen Verbesserung den verschiedenen Bestimmungen zuzuschreiben ist, wird später berücksichtigt.

Die Verzweigungswiderstände (*a. a.* loc. cit. Seite 636) wurden der Erfahrung Phillips gemäss durch ein mit grösseren Elektroden versehenes U-Rohr ersetzt, um die bei den kleinen Drahtelektroden auftretenden Polarisationen zu beseitigen. Die Säulenlänge in diesem Rohre betrug etwa 13 cm, der Säulendurchmesser etwa 10 mm und die Elektrodenoberfläche etwa 65 qmm, der Widerstand einer jeden mit Mannitborsäurelösung gefüllten Säule betrug etwa 27000 Ohm.

Für die Nebenschlusswiderstände (*d. d.* loc. cit. S. 636) habe ich auch eine grössere Elektrodenoberfläche und gleichzeitig eine neue

Form genommen. Letztere ist die der schon von Nernst (Wied. Ann. 60, 611 [1897]) beschriebenen Flüssigkeitswiderstände, bei dem man den Widerstand nicht durch Verschiebung der Elektroden, sondern durch Verengung der Flüssigkeitssäule durch einen eingeschobenen Glasstab variiert; die Einzelheiten werden aus der Figur leicht ersehen.

Der Glasstab (*a*) passt ziemlich fest mittels eines Korkes (*b*) in die Hartgummischraube (*c*), ist aber leicht verschiebbar; die Mutter (*d*), ebenfalls von Hartgummi, ist in die Glasröhre (*e*) fest eingekittet. Die Elektrode (*f*) ist ein aus Platinblech geschnittener Ring mit angeschweisstem Platindraht; die andere Platinelektrode (*g*) ist unten eingeschmolzen. Der Glasstab muss, um eine genügend grosse Widerstandsvariation zu erzielen, dem engeren Teile (*h*) der Glasröhre möglichst genau angepasst werden. Der von mir gebrauchte hatte einen Durchmesser von 6 mm, während das Glasrohr etwa $^1/_2$ mm weiter war. Um bei dem kleinsten Widerstand eine feinere Einstellung zu erlauben, wurde die Mündung der Röhre (*h*) in das obige Gefäss schwach konisch erweitert und dem Stabende eine gleiche konische Gestalt gegeben. Der kleine Ansatz (*k*) dient bequem zur Einführung des Elektrodendrahts, zum Füllen mit der Lösung u. s. w. Hinsichtlich des Umfangs fand ich bei völlig eingeschobenem Glasstab einen Widerstand, der ungefähr gleich demjenigen von 10 cm des weiteren Rohres der älteren Form war und sich auf etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines Wertes herabmindern liess. Bei der Einstellung verschiebt man erst grob den Glasstab, bis die Kompensation möglichst erzielt wird, um dann vermittelst des Gewindes die genaue Einstellung zu bewirken[1]).

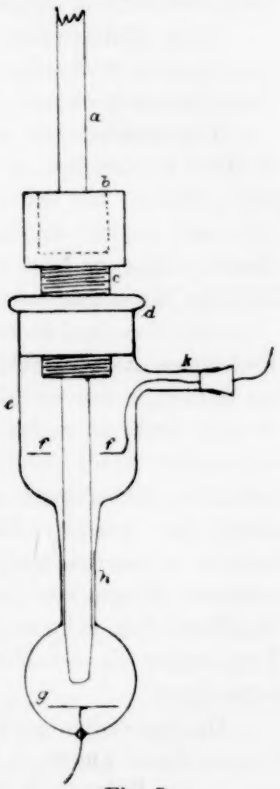


Fig. 5.
$^2/_3$ natürliche Grösse

Polarisation dürfte bei den grossen platinierten Oberflächen ganz

[1]) Wegen mangelhafter Ausführung der Gewinde war die gebrauchte Anordnung in der That nicht ganz wie oben beschrieben, siehe hierüber die zitierte Dissertation.

ausgeschlossen sein; es bleibt also nur die innere dielektrische Kapazität zu berücksichtigen.

Eine Änderung dieser mit der Widerstandsänderung ist nicht zu vermeiden, doch wird sie vermutlich hier viel kleiner sein, als im alten Modell. Von den Kraftlinien, die aus den Elektroden entspringen, werden bei der gegebenen Form viele durch die Luft, noch mehr durch das Glas verlaufen und nur ein Teil, selbst bei ganz herausgezogenem Stab, durch die Flüssigkeit.

Diese Widerstände wurden in Hartgummiringe, die jeder auf drei Glasfüssen mit Siegellack angekittet waren, gestellt und so auf dem Tisch unbeweglich und vollständig isoliert befestigt.

Das Induktorium behielt ich ganz so, wie es von Nernst (loc. cit. S. 630) beschrieben ist: verschiedene Abänderungen wurden ohne Erfolg probiert. Mit den neuen grösseren Messkondensatoren (siehe unten) gab zwar ein mit dreifacher Sekundärwickelung versehenes Induktorium einen leichter zu hörenden Ton, doch blieb es an Schärfe und Sauberkeit des Minimums entschieden zurück.

Das den dielektrischen Trog tragende Gestell, ein umgestülptes Becherglas mit angekittetem Blech wie Nernst gebraucht hat (loc. cit. S. 638), wurde soweit wie möglich von den Messkondensatoren (etwa 15 cm) entfernt, wobei die äussere Kapazität auf etwa die Hälfte vermindert wurde, und eine durch seitliche Verschiebung des Troges mögliche Veränderung derselben in noch grösserem Verhältnis unschädlicher machte. Dieses halte ich für sehr wichtig, da schon in der grösseren Entfernung eine absichtliche Verschiebung eines grösseren Troges von 1 cm einen Ausschlag von 0·5 mm der Skala verursachte. Ich achtete deshalb darauf, während eines Versuches den Trog immer an derselben Stelle der Gestellplatte bis auf 1 bis 2 mm aufzusetzen.

Das Anschalten geschah vermittelst zweier nicht zu biegsamer Kupferdrähte, deren Enden zu Ösen gebogen waren, die dem Stift des Troges mit festem Federdruck anpassten und beim Ausschalten in bestimmter Weise zurückgebogen waren. Eine Fehlerquelle war hier weniger zu fürchten, da beim gänzlichen Wegnehmen eines Drahtes ein Ausschlag von höchstens 0·1 bis 0·2 mm zu beobachten war. Auf symmetrische und unveränderliche Lage der Verbindungsdrähte wurde auch geachtet. Zwei Drähte führten parallel in Abstand von einigen Centimetern vom Induktorium, welches in möglichst grosser Entfernung am Ende des Tisches stand, zur Brücke, wo der eine mit dem Verzweigungswiderstand in Verbindung stand, und der andere unter dem Tisch in symmet-

rischer Lage zu den Brückenzweigen geleitet wurde, um mit den Messkondensatoren u. s. w. im Punkte *c* (loc. cit. S. 636) verbunden zu werden. Der dielektrische Trog stand in der Mitte, und zwei, die Messkondensatoren mit den Verzweigungswiderständen verbindende Drähte wurden in grossem Bogen herumgeführt. Alle Drähte wurden mit Siegellack und Glasstützen fest auf dem Tisch montiert.

Auch die Stellung des Beobachters hat, wie ich fand, einen grossen Einfluss auf die Kapazität des Apparates, weshalb ich immer in bestimmter, obgleich nicht symmetrischer Lage zum Apparat sass und mich über den Apparat vorzubeugen vermied. Die Annäherung der Hand, wie bei Bewegung der Glasplatte geschieht, übt einen beträchtlichen, wenn auch genügend konstanten Einfluss auf die Messkondensatoren aus. Beide Einflüsse fallen bei den neuen Messkondensatoren fast ganz aus.

Diese liess ich aus drei statt zwei Messingplatten anfertigen, von denen die zwei äusseren mit einem Draht metallisch verbunden wurden, um die Rolle der vorderen Platte des alten Modells zu spielen, während die innere Platte damit einen doppelten Kondensator bildete. Auf diesem Wege wurde die am besten isolierte Platte von den anderen eingeschlossen und gegen den induzierenden Einfluss der umgebenden Leiter geschützt. Die andere Belegung des Kondensators bleibt immer ungefähr am Potential der Erde und wird sehr wenig von umgebenden Gegenständen beeinflusst. Man könnte meinen, diesen Einfluss vollständig auszuschliessen, indem man diese Belegung zur Erde ableitet; aber dann wird, wie Nernst schon bemerkt hat (loc. cit. 637), und ich bestätigen muss, das Minimum immer verdorben, wahrscheinlich infolge unvollkommener Isolation der übrigen Teile der Brücke.

Bei der von mir getroffenen Anordnung müssen die Kraftlinien zwischen den zwei Kondensatorbelegungen einen ganz bestimmten Verlauf haben; eine etwaige Kapazität zwischen den äusseren Platten und umgebenden Leitern (Körper, Zimmerwände u. s. w.) muss bei der Kleinheit der entblössten Oberfläche des übrigen Brücken- und Induktoriumsystems ganz unmerklich klein sein [1]).

1. Die Höhe der äusseren Platten war wie vorher 72 mm. Die Länge wurde aber anderthalbmal vergrössert (zu 200 mm).

[1]) Auf den Vorteil einer solchen Anordnung hat schon Cohn (Wied. Ann. **46**, 135 (1892)) im Bezug auf die Winkelmannsche Vereinfachung der Gordonschen Methode aufmerksam gemacht.

2. Die Glasplatte war auch natürlich durch zwei ersetzt, die ich, um die Gesamtkapazität nicht zu vergrössern, dreimal dicker (d. h. 3 mm) nehmen liess; die Platten bestanden aus optischem Spiegelglas. Jede Glasplatte war einzeln zwischen den mittleren und einer der äusseren Platten beweglich, und ihre Verschiebung konnte vermittelst eines auf dem Glase angebrachten Nonius und einer besonderen Skala einzeln abgelesen werden. Die Verschiebungen addieren sich, da sie einen ganz unabhängigen Einfluss auf die Kapazität ausüben, einfach [1]).

Auf diese Weise bekam ich eine dreifach verlängerte Skala. Ein zweiter Vorteil dieser Anordnung war die Möglichkeit, den Kondensator einfacher zu kalibrieren, indem man die Verschiebungen der einen Platte an verschiedenen Teilen der Skala mit einer konstanten, zwischen irgend zwei bestimmten Teilstrichen ausgeführten Verschiebung der anderen verglich.

Da hier kein Trog oder sonstige Kapazität angeschaltet werden musste, blieben alle Leiter symmetrisch und unbeweglich, wodurch eine nicht unbeträchtliche Fehlerquelle ausgeschlossen wurde.

3. Zur besseren Isolation der Platten liess ich sie auf einem 13 mm dicken Hartgummibrett montieren, das ich später auf Hartgummifüsse etwa 4 cm vom Tische erhob. Der Abstand wurde wie vorher mit Glasstückchen (sechs zu jedem Zwischenraume) konstant gehalten, und die Platten wurden durch mit Hartgummi gefütterte Messingklammern und isolierte Schrauben zusammengehalten. Um grössere Festigkeit zu erzielen und akustische Mitschwingung möglichst zu vermindern, wurden die Messingplatten auch dicker ($4^1/_2$ mm) genommen. Die äusseren überragen die inneren sowohl oben wie unten um etwa 3 mm; die Glasplatten mussten infolge der Art der Befestigung noch kleiner (Höhe 60 mm) genommen werden. Die Glasstückchen wurden in einen wenig schmäleren Hartgummistreifen eingelassen, so dass die Ränder der Glasplatten unmittelbar an dem Hartgummi anlagen; auf diese Weise wurde die Randwirkung, die nicht ganz ausgeschlossen werden konnte, etwas vermindert, da Hartgummi eine D. E. (etwa 2·8) besitzt, die zwischen der des Glases (5—8) und eins liegt.

4. Die Nebenschlusswiderstände wurden vom Kondensatorgestell getrennt, ebenso die Glasstützen der Verbindungsklemme (*o* im Nernstschen Schema loc. cit. S. 636), um beide von den Kondensatoren beliebig weit entfernen zu können. Die leitenden Teile dieser Widerstände, be-

[1]) Der neue Kondensator besteht ja wesentlich aus zwei parallel geschalteten Kondensatoren.

sonders die grossen Messinghülsen des alten Modells, besitzen nämlich eine gewisse äussere Kapazität, die zu beachten ist, weil sie bei der gegebenen Anordnung denjenigen Kondensatorplatten gegenüberstehen, die nicht auf das gleiche Potential geladen sind. Werden dann diese Teile verschoben, wie bei der Leitfähigkeitskompensation, so ändert sich diese Kapazität, welches bei zu kleinem Abstand einen merklichen Fehler verursachen könnte[1]).

Die so abgeänderten Kondensatoren[2]) haben sich als vorzüglich erwiesen. Trotz der Verkleinerung des absoluten Wertes einer bestimmten Verschiebung, die gegen meine Erwartung $^2/_3$[3]) statt $^1/_3$ der früheren war, und der allerdings unbeabsichtigten, aber auch für manche Zwecke vorteilhaften Vergrösserung der Gesamtkapazität, konnte ich wie vorher unter gewöhnlichen Umständen bis auf 0·1 mm, oft sogar beträchtlich genauer einstellen. Das Minimum war bei trockener Atmosphäre vollkommen geräuschlos.

Der dielektrische Trog erwies sich gegen Erwartung als der belangreichste Teil in Bezug auf Genauigkeit des ganzen Apparates. Dies zeigte sich sogleich, als ich den von Nernst benutzten Messingtrog (loc. cit. S. 656) mit einem anderen in doppeltem Massstab angefertigten verglich. Mit dem ersteren erhielt ich für die D. E. reines Benzols folgende Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Nernst gegebenen übereinstimmen.

Abstand ungefähr 1 mm Stiftmethode C	2·243
	2·243
	2·279
	2·266
Grösserer Abstand	2·32
Methode B	2·243

Mittelwert $2{\cdot}266 \pm 0{\cdot}008$

[1]) Wenn der eine Widerstand weit vom Kondensator entfernt wird und dann beide bis auf etwa 20 mm Entfernung nach unten geschoben, so bringt die Änderung der Lage der nahe zum Kondensator stehenden Hülse eine Vergrösserung der Kapazität, die mehr als 1 mm betragen kann, hervor.

[2]) Diese Kondensatoren werden von dem hiesigen Mechaniker, Herrn Brunné, in sorgfältigster Bearbeitung hergestellt; der Preis beträgt 80—100 M. das Paar, je nach der Ausführung.

[3]) Bei dreimal dickeren Platten wäre eine dreifache Verkleinerung zu erwarten. Der Unterschied liegt darin, dass die neuen Glasplatten den Zwischenraum viel besser erfüllen (bis auf ungefähr 0·2 mm) als die alten, deren Kapazität durch die verhältnismässig grosse Luftschicht stark verkleinert ist. Auch kann das Glas des neuen Modells vielleicht eine höhere D. E. besitzen.

Im absoluten Mass habe ich den Wert einer Verschiebung von 1 cm mit

Mit den grösseren, sowohl wie allen anderen Trögen erhielt ich, wie unten zu ersehen ist, Resultate, die zwischen 2·275 und 2·294 mit einem Mittelwert von 2·288 schwankten.

Der Erklärung dieser auffallenden Differenz bin ich auf die Spur gekommen, indem ich merkte, der an dem Apparat beim Anschalten des gefüllten Troges abgelesene Ausschlag nehme zuweilen rasch ab, um durch Herunterdrücken der Scheibe (wobei das Anstossen am Boden hörbar war) wieder zu steigen. Der Hartgummideckel nämlich quillt bei Anfeuchten mit der Flüssigkeit auf und hebt die Scheibe in die Höhe.

Eine zweite Fehlerquelle fand ich im seitlichen Wackeln des Stiftes im Deckel oder des Deckels am Trogrand. Durch jegliche Neigung oder seitliche Verschiebung der Scheibe muss offenbar eine Kapazitätsvergrösserung hervorgebracht werden, da die Kapazität umgekehrt proportional dem Abstande ist, weshalb die Zunahme auf der einen Seite die Abnahme auf der anderen Seite überwiegen muss. Auch dieser Fehler kann mehrere Prozente betragen.

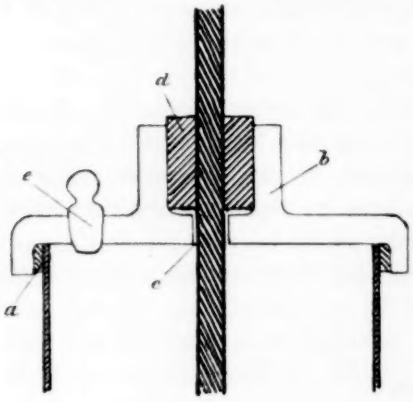


Fig. 6.

Um beiden Fehlern zu entgehen, bin ich zu Deckeln folgender Form übergegangen.

Der Deckel besteht aus Glas und übergreift locker den Trog. Die Innenseite des Randes wird mit einem etwa 2 mm dicken Korkring (*a*) gefüttert, der dem Troge so fest angepasst ist, dass man denselben an dem Deckel in die Höhe heben kann. Dadurch wird seitliches Wackeln vollständig ausgeschlossen. Die untere Seite des Deckels muss plangeschliffen werden, damit dieser ohne das geringste Schaukeln auf dem ebenfalls plangedrehten Trogrand aufsitzt. Der Stift ist in einen Hartgummipfropf (*d*) geführt und geht frei durch den Deckel hindurch. Der Pfropf wird fest in einen cylindrischen Glasring (*b b*) eingekittet, welcher am besten mit dem Deckel in einem Stück gegossen wird. Es ist aber wichtig zu beachten, dass dieser Glasring eher

dem neuen Kondensator zu 30 elektrostatischen Einheiten oder 27×10^{-6} Mikrofarad und demzufolge den des alten Modells zu ungefähr 45 (resp. 40×10^{-6}) im Widerspruch zu Nernst, loc. cit. Seite 636, gefunden.

nach oben als nach unten weiter sein darf, um ein gutes Einkitten des Pfropfens zu ermöglichen. Der letztere wird am besten erst im Deckel befestigt und dieser am Troge, und dann kann der Pfropf an der Drehbank axial gebohrt werden; ist das Loch schräg und die Scheibe auch nicht ganz senkrecht an dem Stift, so wird durch Rotation des letzteren die Scheibe mehr oder weniger aus der zum Trogboden parallelen Lage gebracht, bezw. die Kapazität vergrössert oder verkleinert.

Das Passen des Stifts im Hartgummipfropf ist für die Konstanz des Troges von allergrösstem Belang. Dasselbe sollte nicht zu fest sein, sonst geht das Durchschieben nur schwerlich und ruckweise vor, und man kann die Scheibe nicht mit immer gleichmässigem Druck gegen den Boden pressen; dagegen muss Wackeln, wie schon gesagt, absolut unmöglich sein. Um diese Vollkommenheit des Einpassens, wenn einmal hergestellt, einige Zeit, selbst bei sorgfältiger Behandlung, bewahren zu können, muss die Führung mindestens das Drei- bis Vierfache des Stiftdurchmessers lang sein. Bei dem Glasdeckel des grossen Troges, wo dieses Verhältnis ungefähr 2 betrug, musste der Pfropf von Zeit zu Zeit ersetzt werden. In dem Deckel ist ein zweites mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes Loch (*e*) angebracht, um das Einstecken eines Thermometers zu ermöglichen.

Bei dieser Deckelform sind die porösen Teile (Kork und Hartgummi) gegen direktes Anfeuchten durch die Flüssigkeit geschützt; geschieht dieses aber spurenweise durch zufälliges Destillieren durch die kleinen Spalten, so fliesst die verunreinigte Flüssigkeit nicht zurück [1]).

Auch kann infolge seiner geringen Oberfläche, kleinen Durchmessers und grosser Höhe ein etwaiges Aufquellen des Hartgummis nur eine äusserst kleine Biegung hervorbringen.

Um immer dieselbe Kapazität darstellen zu können, ungestört von kleinen Fehlern der axialen Richtung des Stiftloches, resp. der Ebene des Deckelsitzes u. s. w., setze ich Marken an Trog, Scheibe und Deckel (für die letztere dient bequem das Thermometerloch) und bringe diese drei Marken immer in eine radiale Richtung; dann wird der Deckel erst am Troge festgesetzt und nachher die Scheibe langsam und gleichmässig nach unten geschoben, bis das Anstossen des Glasstückchens gegen den Boden gehört wird.

Die Genauigkeit einer solchen Einstellung sieht man aus folgenden zwei Reihen Luftausschläge, die mit dem grossen Trog und Glasdeckel

[1]) Bei Versuchen mit den Hartgummideckeln habe ich einen merklichen Rückstand Schwefel gefunden, als ich das benutzte Benzol wieder destillierte.

in seinem besten Zustande vermittelst des neuen Apparates gemessen wurden.

Abstand 0·65 mm	Abstand 1·2 mm
68·39	
68·64	37·60
69·17	37·61
69·26	37·48
69·26	37·46
68·92	37·44
68·70	
Mittel 68·91	Mittel 37·52
w. F. einzeln ± 0·23	w. F. einzeln ± 0·054

Wie zu erwarten war, sind die Einstellungen um so konstanter, je grösser der Abstand. Die wahrscheinliche Abweichung einer einzigen vom Mittelwert beträgt ungefähr 1 auf 300 bei dem kleinen und 1 auf 600 bei dem etwa doppelten Abstand. Daraus können wir schliessen: der äquivalente[1]) Abstand der Scheibe vom Boden kann mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0·002 mm konstant gehalten werden. Die Kleinheit dieser Länge weist auf die Notwendigkeit hin, auch auf gleichmässigen Druck zu achten.

Um die Abwesenheit oder Unschädlichkeit der Kraftlinieneinziehung zu prüfen, habe ich Tröge verschiedener Formen sowohl wie verschiedener Höhe der Füllung gebraucht. Der im folgenden als K. M. T. bezeichnete war der schon früher von Nernst gebrauchte Trog. Der G. M. T. in jeder Dimension zweimal so gross (etwa 67 mm Durchmesser, 44 mm hoch mit einer Scheibe von 60 mm Durchmesser und Stift 6·5 mm stark und 67 mm lang) und der mittlere Messingtrog M. M. T. (etwa 46 mm Durchmesser, 57 mm hoch, Scheibe 31 mm Durchmesser, Stift 4 mm stark und 127 mm lang[2]) kamen mit schlecht leitenden Substanzen hauptsächlich zur Verwendung. Der kleine hohe Trog K. H. T. war 34 mm Durchmesser und 47 mm hoch, der Nickeltrog war dem von Nernst beschriebenen vollkommen ähnlich (loc. cit. 634). Für besser leitende Substanzen wurden zwei Platintiegel gebraucht, wovon einer S. 635 der zitierten Arbeit abgebildet ist, der andere von grösserem Inhalt einen Glasdeckel und eine bedeutend grössere Elektrode bekam. Letztere war aus einem schalenförmig gedrehten Stück Platinblech mit

[1]) Unter „äquivalentem Abstand" verstehe ich den Abstand, den die Scheibe bei absolut paralleler zentraler Stellung haben muss, um die beobachtete Kapazität hervorzubringen.

[2]) Diese Dimensionen sind meiner Erfahrung nach die allgemein brauchbarsten.

einem zur Verstärkung angeschweissten Kreuz von 0·8 mm starkem Platindraht angefertigt und behielt seine Form selbst bei zufälligen kleinen Stössen beim Auseinandernehmen und Abspülen vortrefflich. Diese Tröge lieferten, ausgenommen wie schon bemerkt der erstere, innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Resultate.

Was die Höhe der Füllung betrifft, so fand ich im G. M. T., der einen Inhalt von ungefähr 140 ccm (bei eingesenkter Scheibe) besitzt:

	I.	II.	III.	IV.
Mit 120 ccm	—	2·292	2·290	2·290
100	2·279	2·287	2·290	2·291
90	2·281	—	—	—
80	2·275	—	—	2·291
60	2·251	—	—	2·291
40	—	—	—	2·284

Bei allen diesen Messungen wurde die Stiftmethode gebraucht.

Spalte I enthält Bestimmungen mit dem Hartgummideckel, die, wie unten erklärt, wegen Krümmung desselben sehr unsicher sind.

In Spalte II stehen zwei Bestimmungen mit einem Glasdeckel und dem alten Apparat, die innerhalb der damaligen Fehlergrenzen übereinstimmen; Spalte III und IV enthalten Bestimmungen ersten Ranges, die mit dem neuen Apparat und allen Verbesserungen gemacht wurden. Mit Rücksicht auf diese verschiedene Zuverlässigkeit sieht man aus obigen Zahlen deutlich, dass bei der Stiftmethode die Höhe der Füllung zwischen 80 und 120 ccm sehr wenig, wahrscheinlich nicht 1 pro Mille, ausmacht. Bei zu niedriger Füllung findet man, wie theoretisch vorausgesagt, die D. E. zu klein, doch scheint dieser Fehler erst mit nur 40 ccm ($^1/_3$ des Troginhaltes) merklich zu sein. Jedenfalls dürfen wir die sonst überall gebrauchte Füllung mit 100 ccm als ganz einwandsfrei betrachten. Mit dem mittleren Messingtrog, der ungefähr 90 ccm Inhalt hatte, erhielt ich mit dem alten Apparat:

Mit 80 ccm	2·290
„ 60 „	2·287
„ 40 „	2·284,

welche auch innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Diesen Trog beschickte ich nachher regelmässig (wenn nicht anders gesagt wird) mit 50 ccm.

Die Bestimmungen mit dem kleinen hohen Trog sind wegen mangelhaften Sitzens des einpassenden Glasdeckels unsicher, sprechen aber auch für eine Unabhängigkeit von der Höhe der Füllung.

Mit 30 ccm	2·297
„ 20 „	2·287
„ 10 „	2·299

Der volle Inhalt war ungefähr 35 ccm.

Die Form des Troges scheint keinen Einfluss auf die Resultate zu haben, wie auch aus den untenstehenden (Abschnitt 7) Bestimmungen des Benzols und Äthers zu ersehen ist, woraus wir schliessen dürfen, dass Kraftlinieneinziehung in bedeutendem Masse nicht stattfindet.

Einen zweiten Beleg dafür bietet der Vergleich der Methoden B und C. In den folgenden Tabellen gebe ich eine Zusammenstellung der Zahlen, die sich dazu anwenden lassen.

Bestimmte D. E.	Trog	Methode B	Methode C
Benzol gegen Luft	K. M. T.	2·243	2·243—2·279 Mittel 2·258
„ „ „	G. M. T.	2·284	2·287
„ „ „	„	2·282	2·289
Äther „ „	„	4·258	4·391
„ „ „	K. M. T.	4·353	4·357

Hier wie in nebenstehender Tabelle sind stets nur solche Resultate verglichen, die aus denselben grösseren Ausschlägen ausgerechnet sind, wovon einerseits die Stiftausschläge, andererseits die kleinen Scheibenausschläge subtrahiert sind, um den Einfluss der äusseren Kapazität α zu korrigieren.

Methode B scheint etwas niedrigere Werte als die neue (C) zu liefern, doch sind die Abweichungen (ausgenommen eine Ätherbestimmung) innerhalb der Fehlergrenzen. Da Äther, wie unten gezeigt wird, ziemlich schwankende Werte der D. E. zeigt, lege ich dieser Abweichung kein grosses Gewicht bei, zumal da der kleinere Ätherausschlag nicht zur selben Zeit als der grössere bestimmt wurde.

In nebenstehender Tabelle ist die Stiftmethode mit der Nernstschen Vergleichsmethode zusammengestellt.

Die Differenzen sind klein (durchschnittlich etwa 2 pro Mille) und bald in der einen, bald in der anderen Richtung. Es ist also keine Vergrösserung der nach der Nernstschen Methode gefundenen D. E. zu merken, was der Fall sein müsste, wenn die Kraftlinien in Stoffen höherer D. E. merklich mehr eingezogen wären als in denen von kleineren D. E.[1]).

[1]) Noch entschiedener dagegen spricht die Übereinstimmung der mit verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen α; siehe Seite 404.

Bestimmte D. E.	Trog	Stiftmethode	Nernstsche Vergleichsmethode
Äther gegen Benzol	G. M. T.	4·348	4·340
„ „ „	„	4·386	4·373
„ „ „	M. M. T.	4·373	4·373
„ „ „	„	4·411	4·434
„ „ „	„	4·333	4·328
Anilin gegen Äther	„	7·345	7·336
Isobutylalkohol gegen Äther	„	19·16	19·09
Nitrotoluol gegen Anilin	G. P. T.	27·53	27·69
„ „	„	27·84	27·88
„ „ Äthylen-	„	27·85	27·88
„ „ chlorid	„	27·84	27·93
„ „	„	27·70	27·81
„ „	„	27·85	27·83

Endlich werden wir die Nernstsche Vergleichsmethode (A) mit seiner absoluten Methode (B) vergleichen.

Bestimmte D. E.	Trog	Methode A	Methode B
Äther gegen Benzol	G. M. T.	4·340	4·267
Isobutylalkohol gegen Anilin	K. P. T.	18·83	18·88
o-Nitrotoluol gegen Anilin	„	27·90	27·79
Nitrobenzol „ „	„	36·31	36·20

Mit Ausnahme der ersten Bestimmung, die sich auf dieselben Ausschläge für Äther bezieht wie die oben erwähnte Bestimmung von Äther gegen Luft, zeigen diese Zahlen ebenfalls nur kleine Differenzen.

Dass die Verschiedenheit der Länge des herausragenden Stiftteils bei der Nernstschen absoluten Methode nicht in Betracht kommt, habe ich dadurch bewiesen, dass ich die Kapazität eines Troges mit langem Stift bestimmte und dann nach Abschneiden eines grossen Stückes desselben die Kapazität wieder mass; sie zeigte sich innerhalb der Fehlergrenze als dieselbe. Rechnet man den Wert der äusseren Kapazität α aus, so zeigt sie einen bei verschiedenen Substanzen konstanten, bei variabler Höhe der Füllung stetig sich ändernden Betrag, wie in folgender Tabelle zu ersehen ist. Die in verschiedenen Spalten gegebenen Zahlen sind nicht mit einander zu vergleichen.

Einen weiteren Mangel des Apparates habe ich durch folgende Vorrichtung beseitigt.

Die Temperaturkoëffizienten der meisten Flüssigkeiten, ausgenommen solche, die dem Maxwellschen Gesetz gehorchen, sind sehr beträchtlich; im Durchschnitt etwa $^1/_2\,\%$ pro Grad. Bei der erstrebten Genauigkeit musste also die Temperatur solcher Flüssigkeiten auf mindestens $0{\cdot}2^0$ exakt bestimmt werden.

Betrag der äusseren Kapazität α.

Grosser Trog. 100 ccm.		Grosser Trog. Benzol.		Mittlerer Trog. Benzol.		Grosser Platin. Tiegel.	
Benzol	1·63	120 ccm	2·51	80 ccm	1·0	50 ccm	1·55
„	1·60	100	2·72	60	1·2	„	1·29
Äther	1·62	90	2·79	40	1·5	Mittel	1·42
„	1·60					40 ccm	1·64
		Dasselbe		Äther.		30	1·93
Mittlerer Trog. 50 ccm.		100 ccm	2·81	80 ccm	1·2		
Benzol	3·03	80	2·96	50	1·45	Kleiner hoher Trog.	
Äther	3·00	60	3·18			30 ccm	1·94
Äthylen-chlorid	3·06	40	3·3[1])			20	2·13
		„	3·6			10	2·44

Bei den Messingtrögen machte es keine Schwierigkeit, die Temperatur genügend konstant zu erhalten, und vollkommene Gleichmässigkeit derselben war leicht zu erzielen, indem man die Flüssigkeit durch gelegentliches Aufheben und wieder Einstellen der Scheibe umrührte[1]). Bei dem Platintiegel war letzteres unmöglich, da der Abstand nur durch den Deckel erhalten ward; auch war die Temperatur in diesem Fall, in folge der dünneren Wände, weniger konstant. Besonders bei Flüssigkeiten wie Isobutylalkohol, die grössere innere Reibung und dabei hohe Temperaturkoëffizienten besitzen, wurden sehr abweichende Zahlen erhalten.

Dieses erklärt sich dadurch, dass die zwischen Scheibe und Tiegelboden liegende Schicht, die die Kapazität hauptsächlich bedingt, eine wesentlich andere Temperatur besitzen kann als die Flüssigkeit in der Mitte des Tiegels.

Den Tiegel in ein Ölbad einzustellen, war wegen Unbequemlichkeit des Kontaktherstellens und wegen der Gefahr, dass bei wiederholtem Ein- und Ausnehmen die Versuchsflüssigkeit verunreinigt wird, weniger ratsam, und das reinlichere Wasserbad war wegen Leitfähigkeit sowohl wie Wasseranziehung seitens der Flüssigkeit ausgeschlossen. Ich liess folglich eine dickwandige Eisenhülse, die sich den Tiegeln möglichst anpasste, anfertigen (Fig. 7) und bediente mich in dem zweiten Teil der Untersuchung

[1]) Eine Rührvorrichtung in dem dielektrischen Trog anzubringen, hat die Übelstände des elektrostatischen Einflusses und des durch die Treibmaschine gemachten Lärms. Ein Versuch, die Flüssigkeit durch Einblasen von Luft umzurühren, scheiterte infolge des Aufspritzens der Flüssigkeit an den Deckel und der leichten Bildung von Blasen unter der Scheibe.

immer derselben. Bei der guten Wärmeleitung des Metalls wurde merkliche Verschiedenheit der Temperatur zwischen dem oberen und unteren Teile vermieden, während die grosse Masse der Hülse einen regelmässigen und langsamen Wärmeaustausch mit der Umgebung bewirkte. Standen Hülse und darein gesetzter Tiegel längere Zeit im Zimmer, so schwankte die durch ein in die Flüssigkeit gestecktes Thermometer abgelesene Temperatur sehr langsam, durchschnittlich etwa 0·1° während einer Messung, selten bei einer langen Reihe Ablesungen mehr als 0·4—0·5°. Man konnte also die Temperatur immer auf ungefähr 0·1° genau bestimmen; im Falle der Schwankung wurden die Zahlen unter Annahme linearen Temperaturlaufs korrigiert. Diese Hülse erlaubt, auch Messungen bei ziemlich viel höherer, bezw. niedrigerer Temperatur auszuführen, wenn man Tiegel und Hülse zusammen vorher erwärmt, resp. abkühlt, und zwar bis auf 10—15° Temperaturunterschied.

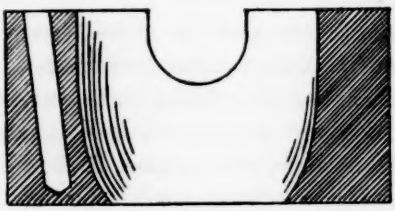


Fig. 7.

Diese Hülse stand bei einem Versuch direkt auf der Metallplatte des Troggestells, war also in elektrischer Verbindung mit der Aussenseite des Tiegels und kann betreffs elektrostatischer Kapazität als eine Vergrösserung derselben angesehen werden.

Ihre äussere Oberfläche war nicht viel grösser als die des grossen Messingtrogs; ihre seitliche Verschiebung wäre also kaum gefährlicher als die des letzteren [1]).

5. Einige Schwierigkeiten und Vorsichtsmassregeln.

Mit der Verfeinerung der Bestimmungsmethode und Steigerung der zu öfters wiederholten Ablesungen nötigen Zeit machten sich manche Schwankungen bemerkbar, die während einer schnell ausgeführten Bestimmung ausser Acht bleiben. So kam das Verhältnis der Verzweigungswiderstände in Betracht, sobald man Kapazitäten zu vergleichen suchte, die nach Verlauf einiger Stunden gemessen wurden. Das Kom-

[1]) Siehe hierüber bei der zitierten Dissertation.

mutierverfahren ergiebt nämlich mit nur zwei Ablesungen einen doppelten Ausschlag, wovon aber die zwei Hälften auf verschiedenen Wegen bestimmt sind. Während der rechts angeschaltete Trog einfach durch Substitution gemessen wird, vermehrt der links angeschaltete die Kapazität auf dieser Seite und muss mit einer Verschiebung der rechten Glasplatte kompensiert werden. Dieses Verhältnis zeigte sich zuweilen sehr variabel und schwankte im allgemeinen zwei bis drei pro Mille zwischen den nacheinanderfolgenden Bestimmungen. Gleichzeitig habe ich eine Wanderung der Ruhelage des Minimums beobachtet, die am schlimmsten etwa 1 mm in 10 Minuten erreichte, wodurch eine langdauernde Ablesung sehr falsch werden könnte[1]). Durch Schützen der Verzweigungswiderstände gegen einseitige Wärmestrahlung beseitigte ich den ersten Übelstaud und verbesserte die weniger argen Fälle des zweiten, die auch durch besondere Isolation aller Teile des Apparates etwas zurückgedrängt wurden.

Vor allen Dingen scheint aber die grobe Wanderung des Minimums vom Beschlagen der Glasplatten selbst herzurühren. Dieses kann man nicht durch Erwärmen der Glasplatten verbessern, da die Ausschläge, wie im folgenden Abschnitt auseinander gesetzt wird, dadurch falsch werden. Es war oft nützlich, den ganzen Tisch durch einen darunter gestellten Brenner einige Grade zu erwärmen; lässt man dann frische Luft in das Zimmer herein, so kann man selbst an sehr feuchten Tagen eine Zeitlang messen. Die Temperatur des Apparats, der sich nur langsam abkühlt, muss dem folgenden Abschnitt gemäss beobachtet werden.

Die Enden der Glasplatten (0—15 und 165—190) habe ich nicht so genau wie die übrige Skala kalibrieren können. Sie scheinen bedeutend mehr von der Feuchtigkeit der Luft (also Beschlagen der Platte, Leitung u. s. w.) beeinflusst zu sein und zeigten an verschiedenen Tagen bis auf 0·2 mm, bei schlechtem Minimum noch mehr, abweichende Korrektionen, wie folgende Tabelle zeigt.

Korrektionen bei	0 cm	15 cm
schlechtem Minimum	— 6·4	— 5·7
mässigem „	— 6·8	— 5·95
gutem „ (im Mittel)	— 7·55	— 6·6

Eine merkwürdige Fehlerquelle zeigte sich ein paarmal im schlechten

[1]) Um diese Fehlerquelle möglichst zu eliminieren, las ich den Ausschlag abwechselnd an beiden Enden ab.

Kontaktherstellen beim Anschalten des Troges. Sind Gestellplatte und Unterseite des Troges, bezw. Stift und Anschaltungsdraht gut blank, so genügt zum guten Kontakt ganz leichter Druck; bleibt jedoch eine noch so dünne Luft-, resp. Oxydschicht dazwischen, so wird der Ausschlag ganz falsch. Die isolierende Schicht bildet einen Kondensator von endlicher Kapazität, die sich, da sie der zu messenden Kapazität hintergeschaltet ist, derselben nach der Reziprokenregel addiert und deshalb letztere vermindert.

Die so gefälschte Ablesung kann eine ganz merkwürdige Konstanz zeigen, die unvorsichtigerweise als Beleg ihrer Richtigkeit angenommen werden kann. Einmal habe ich einen 40% zu niedrigen Ausschlag beobachtet, der eben so konstant war wie der richtige, der aber nach Verbesserung des Kontakts des Anschaltungsdrahtes wieder zum richtigen Wert stieg. Ein andermal war es der Luftkondensator, der nach den Werten 132·71, 132·76, 132·71, 132·76 plötzlich nach blossem Aufheben vom Gestell den Wert 116·75 gab, der sich trotz Drücken und Schieben noch zweimal zu 117·05 und 117·00 wiederholte. Hier waren die Kontaktflächen grosse blanke und sorgfältig plan geschliffene Messingplatten; letzterer Umstand hat offenbar die Beständigkeit der dazwischen komprimierten Luftschicht verursacht. Ein nochmaliger schleifender Druck stellte endlich Kontakt her, wonach die richtigen Werte 132·51, 132·61, 132·56 und 132·76 gefunden wurden.

Solche falschen Ablesungen geben sich also nicht durch ihre Inkonstanz, sondern durch ihre gewöhnlich enorm grosse Abweichung von sonst gefundenen Zahlen zu erkennen. Auch können sie nur dann vorkommen, wenn der Kontaktwiderstand praktisch unendlich gross ist (d. h. die Leitung hauptsächlich dielektrisch ist).

Widerstände von einigen Ohm, wie sie bei schlechten Kontakten vorzukommen pflegen, oder selbst einige Hunderte beeinflussen die Resultate, wie ich konstatierte, garnicht. Auch kann die gewöhnlich vorkommende Selbstinduktion der Verbindungsdrähte (wohl einige Hunderte), die Proportionalität der Brücke nicht stören. Ich fand, dass das Einschalten eines Kupferdrahtsolenoids von ungefähr 1500 Selbstinduktion zwischen einem Verzweigungswiderstand und dem Punkte *o* (loc. cit. S. 636) nichts ausmachte; ein anderes Solenoid mit mehr Windungen eines dünneren Drahts (Selbstinduktion 2500) war ebenfalls ohne Einfluss.

Endlich darf nicht vergessen werden, dass die Stiftmethode konstante Höhe der Füllung voraussetzt. Da aber die Scheibe in den meisten Fällen ein beträchtliches Volumen besitzt, so muss beim

Ersetzen derselben durch den blossen Stift ein gleiches Volumen der Flüssigkeit hinzugefügt werden. Dies kann das Resultat um ein oder mehrere pro Mille beeinflussen.

6. Temperaturkoëffizient des Apparats.

Beim Erwärmen der Glasplatte, zum Zweck, die Feuchtigkeitsschicht zu entfernen, zeigte sich eine deutliche Zunahme der D. E. derselben, indem die warme Glasplatte zur Kompensierung weiter ausgezogen werden musste, wie folgendes zeigt.

Ruhelage 0·37. Glasplatte über einer Flamme etwa 20° erwärmt und wieder eingesteckt. Ruhelage 1·55, nach 5 Minuten 1·05, nach wieder 10 Minuten 0·90.

Angaben über den T. K. der D. E. fester Stoffe sind weniger vorhanden. Cassie[1]) fand Zunahme mit der Temperatur, und zwar für Zimmertemperatur 0·3 pro Mille pro 1° für Glimmer, 0·6 für Ebonit und 1·5 bis 2·0 für Natronglas.

Dagegen haben in neuerer Zeit Gray und Dobbie[2]) eine Abnahme von 0·4 pro Mille für Bleikaliglas zwischen den weiten Temperaturgrenzen 15° und 120°; für Barytglas aber keine Änderung der D. E. mit der Temperatur[3]) gefunden.

Da die Zimmertemperatur zuweilen sehr rasch schwankte, war es nötig, die Grösse des T. K. der Glasplatten zu bestimmen. Ich stellte daher aus zwei runden, durch Glasstückchen getrennten und mit Hartgummischrauben zusammengehaltenen Messingplatten einen konstanten Luftkondensator her und beobachtete bei verschiedenen Zimmertemperaturen den Ausschlag, den sein Anschalten zum rechten Kondensator hervorbrachte.

Dieser Ausschlag nahm mit der Temperatur ab. Zwei Bestimmungsreihen, die ich in folgender Tabelle vollständig mitteile, da sie ein Bild der bei Kapazitätsmessungen mit dem neuen Apparat zu erreichenden Genauigkeit geben, haben die T. K. — 0·00096, resp. — 0·000933 ergeben, also mit genügender Annäherung — 1 pro Mille pro Grad[4]).

---

[1]) Phil. Trans. 1890, Seite 1. [2]) Proc. Roy. Soc. **63**, 38 (1898).

[3]) Es ist wohl denkbar, dass der T. K. des Glases positiv bei gewöhnlichen Temperaturen, aber negativ in der Nähe von 100° ist, welches die verschiedenen Beobachtungen in Einklang bringen würde. Auch ist ein Maximum der D. E., da der T. K. aller Flüssigkeiten negativ zu sein scheint, bei höherer T. zu erwarten.

[4]) Der angegebene T. K. ist der des Wertes eines Ausschlags nicht der des Glases, welcher natürlich entgegengesetztes Vorzeichen hätte und ausserdem vielleicht einen etwas anderen Betrag zeigen könnte.

Temp.	Ausschlag beobachtet	Ausschlag berechnet	Δ	Temp.	Ausschlag beobachtet	Ausschlag berechnet	Δ
15·8°	132·69	132·72	− 0·03	13·3°	133·52	133·54	− 0·02
16·5	132·60	132·64	− 0·04	16·5	133·19	133·14	+ 0·05
17·7	132·42	132·48	− 0·06	18	132·95	132·96	− 0·01
18·5	132·42	132·38	+ 0·04	18·2	132·87	132·93	− 0·06
18·5	132·42	132·38	+ 0·04	21	132·68	132·58	+ 0·10
19	132·32	132·32	+ 0	23	132·28	132·34	− 0·06
19	132·34	132·32	+ 0·02				
19	132·54	132·32	+ 0·22				
20	132·06	132·19	− 0·13				
21	132·01	132·06	− 0·05				
	Ausschlag $= 132{\cdot}445 - (0{\cdot}127 \times (t - 18°))$				Ausschlag $= 132{\cdot}956 - (0{\cdot}124 \times (t - 18°))$		

Die „berechneten" Ausschläge sind die beim Ermitteln des wahrscheinlichsten Wertes sowohl des T. K. wie des Ausschlags nach der Methode der kleinsten Quadrate erhaltenen. Die zwei Reihen wurden mit einer Zwischenzeit von 2 Monaten ausgeführt; der Unterschied zwischen den berechneten Ausschlägen bei 18° giebt die vermutlich durch Schrumpfen des Kittes bedingte Kapazitätszunahme des Luftkondensators. Aus den Dimensionen dieses Kondensators (Platten 100 mm Durchmesser, 3 mm Dicke, Abstand 0,65 mm) rechnet sich die Kapazität zu 390 elektrostatischen Einheiten; deshalb ist der Wert einer Millimeterverschiebung = 3 Einheiten.

Der Temperaturkoëffizient des Apparats war also durchaus nicht zu vernachlässigen. An verschiedenen Tagen kann er Unterschiede von $^1/_2$ % und sogar während einer Bestimmung, da die Zimmertemperatur zuweilen 2—3° innerhalb einer halben Stunde stieg, Unterschiede von einigen pro Mille verursachen. Ich beobachtete also immer im zweiten Teile der Untersuchung die Temperatur mit einem ganz dicht am Apparat liegenden Thermometer und korrigierte alle beobachteten Ausschläge vermittelst des T. K. − 0·001 auf 20°.

Obiger T. K. bezieht sich nur auf die vordere Glasplatte; um etwaige Verschiedenheit der hinteren aufzufinden, verglich ich einen bestimmten Ausschlag derselben mit der vorderen Platte bei zwei möglichst verschiedenen Temperaturen. So glich der Ausschlag 15 bis 165 der hinteren Platte.

Bei 16·5° — 16·7°: 160·16, 160·24. Mittel: 160·20.
Bei 22·0° — 22·5°: 160·08, 160·18. Mittel: 160·13.

Der Unterschied $^1/_2$ pro Mille für 6° ist innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Glasplatten des linken Kondensators habe ich nicht auf ihren T K. untersucht; wäre dieser verschieden, so könnte er nur eine kleine Minimumswanderung hervorbringen, welche schon in Betracht gezogen ist.

7. Die Resultate.

Die Genauigkeit einer Bestimmung der D. E.[1]) wird wohl, wie aus vorhergehendem zu ersehen ist, etwa $1\,^1/_2$ bis $2\,^1/_2$ pro Mille betragen, doch blieb sie in manchen Fällen, als die erwähnten Schwierigkeiten und Verbesserungen noch nicht alle ausprobiert waren, darunter weit zurück.

Im allgemeinen sind die mit dem neuen Apparat erhaltenen bedeutend zuverlässiger als die anderen; aber in beiden Fällen kann sehr verschiedene Genauigkeit infolge jeweiliger Unvollkommenheit des Troges u. s. w. vorkommen. Es wäre also unzulässig, alle Resultate als gleichwertig zu einem Mittelwert zu verbinden: andererseits ist es bei einer solchen Untersuchung von der grössten Wichtigkeit, alle Willkür in der Ausrechnung zu vermeiden.

Ich habe mich also genötigt gefunden, folgenden Mittelweg einzuschlagen. Ich teile im Folgenden alle Resultate bis auf wenige Ausnahmen mit, kombiniere die mit dem alten, resp. neuen Apparat erhaltenen zu zwei Mittelwerten, um dann aus diesen, mit Rücksicht auf die w. F. beider, den zuverlässigsten Wert auszurechnen. Von den Resultaten ist einigen nur halbes Gewicht[2]) gegeben; aber dies sowohl wie das Ausscheiden **findet nur dann statt, wenn bestimmte, von der Abweichung der Resultate unabhängige Gründe dafür zu geben sind**[3]).

---

[1]) Für eine eingehende Erörterung siehe die Inaugural-Dissertation.

[2]) Unter halbes Gewicht ist hier halbes arithmetisches Gewicht im Mittelwert verstanden, d. h. die Resultate sind so behandelt, als ob sie im Vergleich mit den übrigen nur halb so oft wiederholt wären, demgemäss ihre Abweichung vom Mittel, sowohl wie die Quadrate derselben, halbiert sind.

[3]) Wie aus den Zahlen zu sehen ist, sind die ausgeschiedenen Bestimmungen, resp. solche, denen nur halbes Gewicht beigelegt wird, durchaus nicht immer diejenigen, die die grössten Abweichungen vom Mittelwert zeigen: die Ausscheidung solcher wäre wohl von einigen Forschern für berechtigt gehalten, führt aber zu unerheblich verschiedenen Resultaten. Die hier überhaupt nicht angeführten Bestimmungen sind vorläufiger Natur, resp. rohe oder in seltenen Fällen durch grobe (mehrprozentige) auf sichere Verunreinigung, resp. Versehen, hinweisende Abweichungen charakterisierte, die wohl bei der skrupulösesten Beurteilung des Versuchsergebnisses auszuscheiden wären.

Die oben (S. 397) erwähnten Resultate für Benzol mit dem kleinen Messingtrog z. B. sind natürlich ausgeschlossen: ebenso selbstverständlich sind Resultate, die auf wenigeren oder von vornherein als roh anerkannten Ablesungen beruhen, mit kleinerem Gewicht im Mittelwert einbegriffen.

Wo mehrere Ausrechnungsmethoden zur Verfügung standen, ist die Stiftmethode (Methode C) bei absoluten Bestimmungen vorgezogen; bei dem Vergleich zweier D. E. ist das Mittel der Resultate der zwei Methoden genommen. Ich habe es für unberechtigt gehalten, zwei Resultate, die wesentlich von denselben Beobachtungen ausgerechnet sind, als zwei Bestimmungen in den Mittelwert einzurechnen.

Folgende D. E. sind auf Luft als Einheit bezogen. Der geringe Betrag, um den sie kleiner sind als die wahren, auf Vakuum bezogenen D. E., kommt, da Luft etwa 1·00059 ist[1]), bei der höchsten erreichten Genauigkeit kaum in Betracht. [So wäre Benzol in absolutem Mass 2·289 bei 18° statt 2·288.]

Die im folgenden erwähnten Temperaturen wurden mit Thermometern gemessen, die mit einem Paar sorgfältig in Bezug auf Gefrier- und Siedepunkte geprüfter Normalthermometer verglichen wurden: Siedepunkte sind für den aus dem Dampfe befindlichen Quecksilberfaden, sowohl wie auf 760 mm Barometerstand korrigiert.

Als Versuchssubstanzen wählte ich hauptsächlich solche Flüssigkeiten, die sich leicht ausfrieren, resp. auf andere Weise reinigen lassen. Doch zeigte die Erfahrung, dass diese nicht immer in Bezug auf die D. E. die grösste Konstanz zeigten. Welche von den gemessenen am besten zu Aichflüssigkeiten infolge ihrer wohl definierten D. E. und ihrer Haltbarkeit geeignet sind, wird aus folgendem ersehen.

Die zum Korrigieren der folgenden Bestimmungen gebrauchten Temperaturkoëffizienten sind teilweise die von Ratz[2]) (Benzol, Äther und Anilin), teilweise von Drude[3]) und Heerwagen[4]) (Wasser) und teilweise von mir zu diesem Zweck bestimmten (Äthylenchlorid, o-Nitro-

[1]) Klemenčić Wien. Ber. II, **91**, 712 (1885).
Boltzmann „ „ II, **69**, 795 (1874).

[2]) Diese Zeitschrift **19**, 94 (1896). Der von Ratz für Wasser angegebene T. K. — 0·00624 ist entschieden zu hoch. Seine vier Bestimmungen bei 4—30° sind sehr unregelmässig und geben, je nach dem ausgewählten Paar, T. K. von — 0·004 bis — 0·01: alle zusammengerechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate geben — 0·00504 als wahrscheinlichsten Wert, doch natürlich mit sehr grossen Fehlergrenzen. Nach den schönen regelmässigen Beobachtungen von Drude und Heerwagen kann — 0·0045 als hinreichend zuverlässig betrachtet werden.

[3]) Wied. Ann. **59**, 49 (1896).

[4]) Wied. Ann. **49**, 278 (1893).

toluol, Nitrobenzol und die Seite 423 erwähnten Mischungen). Meine Bestimmungen, die aus einigen bei möglichst verschiedenen Temperaturen beobachteten Ausschlägen abgeleitet sind, machen natürlich keinen grossen Anspruch auf Genauigkeit (w. F. etwa $\pm 7\%$); doch da die D. E.-Bestimmungen meistens innerhalb 2 Grad der mittleren Temperatur liegen, und demzufolge die Korrektionen selten mehr als 1% betrugen, reicht diese Genauigkeit völlig aus.

Die gebrauchten Temperaturkoëffizienten sind:

Benzol	— 0·0007 pro 1°
Äther	— 0·0046 „
Anilin	— 0·0035 „
Wasser	— 0·0045 „
Äthylenchlorid	— 0·005 „
o-Nitrotoluol	— 0·0055 „
Nitrobenzol	— 0·005 „

In einigen Fällen bei dem alten Apparat sind diese T. K. um 0·001 (numerisch) vergrössert, um die nicht bestimmte T. K. der Glasplatte (siehe Seite 408) mit einzurechnen: also o-Nitrotoluol z. B. — 0·0065 statt — 0·0055.

1. Benzol.

Sogenanntes „thiophenfreies Benzol puriss." wurde zweimal durch Ausfrieren etwa der Hälfte und Absaugen der Flüssigkeit gereinigt, mit metallischem Natrium getrocknet und fraktioniert. Die mittlere, etwa $^4/_5$ betragende Fraktion, die zwischen 80·35 und 80·4° überging, wurde in folgenden Versuchen, wenn nicht anders erwähnt, gebraucht: sie zeigte jetzt einen fast konstanten Siedepunkt 80·33—80·36°[1]). Mit

[1]) Um dieses Benzol genauer zu charakterisieren, habe ich den Brechungsexponenten mit dem Pulfrichschen Refraktometer bestimmt, der regelmässig etwa 0·0004 unter dem acceptierten Wert liegt, aber genau mit dem gleichzeitig bestimmten Exponenten meines „absolut reinen" Benzols von Kahlbaum übereinstimmt. Ein kleiner konstanter Temperaturfehler, welcher bei der einfachen Vorrichtung nicht ganz ausgeschlossen ist, reicht hin, den Unterschied zu erklären:

Selbst gereinigt	*Kahlbaum*sches	Berechnet*)
1·50551 bei 13·1°		1·50574 bei 13·1°
	1·50478 bei 13·8°	1·50525 bei 13·8°
1·50400 bei 15·1°		1·50444 bei 15·1°
	1·50349 bei 15·8°	1·50397 bei 15·8°
1·50197 bei 18·5°		1·50227 bei 18·5°
	1·50147 bei 19·0°	1·50195 bei 19·0°

Die Zahlen beziehen sich auf Natriumlicht.

*) Knop, Verhandlungen der preuss. Naturh. Ver. Rheinlande 44 (1887). — Weegemann, Diese Zeitschr. 2, 229 (1888).

Isatin geprüft, zeigte es sich thiophenhaltig, aber erheblich weniger als gewöhnliches Benzol. Mit dieser Probe wurde eine andere verglichen, die speziell von Kahlbaum als durch mehrmaliges Ausfrieren vollkommen rein bezogen wurde. Beim ersten Vergleich mit dem alten Apparat und nur 20 ccm im grossen Trog mit Hartgummideckel zeigte diese eine D. E. 4 pro Mille höher, welche wohl innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Ein viel genauerer Vergleich mit dem neuen Apparat (w. F. einzeln etwa $1^1/_2$ pro Mille) dieser zwei Proben in frisch mit Natrium getrocknetem Zustand sowohl wie in altem (d. h. längere Zeit in Gebrauch) ergab folgendes.

Benzol bei 18°.		
Selbst gereinigt, frisch getrocknet	2·291	
„ zwei Monate alt	2·290	
*Kahlbaum*sches, frisch getrocknet	2·292	Mittel 2·289
„ „ „	2·286	
„ ein Jahr alt	2·288	
„ „ „ „	2·285	„ 2·2865

Die zwei Proben stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Aus derselben Tabelle sieht man, dass Benzol sich lange Zeit aufbewahren lässt, ohne erhebliche Änderung der D. E. Die Unterschiede sind innerhalb der Fehlergrenzen: auch liegen sie, da die einzige zu befürchtende Verunreinigung Feuchtigkeit wäre, wohl auf der anderen Seite, als wenn sie dadurch verursacht wären. Mit Wasser gesättigtes reines Benzol gab die D. E. 2·296 bei 18°, also 4 pro Mille über der des trockenen [1]).

Benzol ist eine leicht zu reinigende und gut aufzubewahrende Substanz und deshalb besonders als Aichflüssigkeit geeignet. Auch ohne Ausfrieren lässt es sich leicht in reinem Zustande erhalten: eine sorgfältig fraktionierte Probe gab die D. E. 2·293 bei 18°.

Da das selbstgereinigte die Thiophenreaktion zeigte (das Kahlbaumsche war aber fast absolut thiophenfrei und gab mit Isatin nur langsam eine rötliche Färbung), schien es wünschenswert, die D. E. des letzteren zu bestimmen. Eine rohe Bestimmung gab 2·76 bei 16°, also nur 20% über der von Benzol. Da der Einfluss von kleinen Beimischungen nach Phillip stets nur klein ist, können wir ruhig schliessen, dass die Spuren (etwa 0·1—0·2%) Thiophen in dieser Probe die D. E. nicht merklich haben beeinflussen können.

[1]) Nach Nernst soll gesättigtes Benzol $1^1/_2$% höhere D. E. besitzen als trockenes; dies ist sicherlich zu gross.

Mit dem alten Apparat wurden folgende Resultate erhalten.

Trog	Bemerkungen	Beobachtet	D. E. bei 18°
G. M. T.	Hartgummideckel	2·282 bei 17°	2·280*
„	„	2·282 „ 16	2·279*
„	„ (80 ccm)	2·273 „ 19	2·275*
„	„ (90 ccm)	2·283 „ 17	2·281*
„	Glasdeckel	2·285 „ 16	2·282
„	„	2·290 „ 16	2·287
„	„	2·290 „ 16	2·287
„	„ (120 ccm)	2·295 „ 16	2·292
„	„	2·290 „ 17	2·288
„	„	2·294 „ 14	2·288
M. M. T.	40 ccm, 60 ccm u. 80 ccm Mittel	2·288 „ 17	2·286
K. H. T.	10 ccm, 20 ccm u. 30 ccm Mittel	2·296 „ 17	2·294*
		Mittelwert	2·286
		w. F.	± 0·0011
		w. F. einzeln	± 0·0033

Wären alle Resultate gleichwertig zugelassen, so hätten wir 2·285 ± 0·0011, w. F. einzeln ±0·0037. Schliessen wir dagegen die mit dem Hartgummideckel gewonnenen Resultate ganz aus, so haben wir 2·288 + 0·0009, w. F. einzeln ± 0·0023.

Mit dem neuen Apparat fand ich:

Trog	Bemerkungen	Beobachtet	D. E. bei 18°
G. M. T.		2·286 bei 20·2°	2·290
„		2·288 „ 19·4	2·291
„	*Kahlbaum*sches	2·279 „ 21·6	2·285
„	„	2·283 „ 20·8	2·288
„	Fraktioniert	2·288 „ 20·8	2·293*
„	*Kahlbaum*sches	2·288 „ 20·7	2·292
„	„	2·282 „ 20·7	2·286
		Mittelwert	2·289
		w. F.	± 0·0008
		w. F. einzeln	± 0·0020

Ob wir die mit nicht ausgefrorenem Benzol beobachtete D. E. mit vollem Gewicht einrechnen oder ganz ausschliessen, macht hier, soweit die Ziffern gegeben sind, keinen Unterschied.

Kombinieren wir jetzt die zwei Mittelwerte 2·286 ± 0·0011 und 2·289 ± 0·0008, indem wir der Regel gemäss jedem ein dem Quadrat seines w. F. umgekehrt proportionales Gewicht beilegen, so haben wir:

D. E. Benzol bei 18° 2·288 ± 0·0008.

Der wahrscheinliche Fehler ist unter ein halb pro Mille.

* Die in diesen und folgenden Tabellen so bezeichneten Resultate sind mit halbem Gewicht im Mittelwert und w. F. eingerechnet.

2. Äther.

Käuflichen Äther schüttelte ich siebzehnmal[1]) mit kleinen Mengen Wasser (etwa 10—15%), dann trocknete ich ihn lange Zeit mit Calciumchlorid und destillierte ihn, nach stundenlangem Kochen mit metallischem Natrium, von demselben ab. Dieser Äther, der, mit Quecksilber geschüttelt, dasselbe nicht im mindesten angriff, wurde zu den ersten Versuchen gebraucht. Es zeigte sich aber, dass er doch Peroxyd enthielt, nur musste erst Wasser hinzugesetzt werden, ehe er mit Quecksilber reagieren konnte.

Erst im zweiten Teile der Untersuchung habe ich Äther bestimmt, mit dessen Reinheit ich zufrieden war. Da es sich dann zeigte, dass die durch Wirkung des Lichtes und der Luft erzeugte Vereinigung (Peroxyd, Säuren etc.) einen Einfluss auf die D. E. weit über Erwartung hat, können die früheren zahlreichen Bestimmungen lediglich zum Feststellen des durchschnittlichen Betrags[2]) des mit anderen Substanzen höherer D. E. verglichenen Äthers dienen. Da diese Bestimmungen abwechselnd mit den mehreren Bestimmungen der anderen Substanzen (Anilin und Äthylenchlorid) gemacht wurden, kommt, wie der Vergleich untereinander und mit direkten Bestimmungen zeigt, im Durchschnitt ein ziemlich zuverlässiges Resultat (w. F. etwa 1—2 pro Mille) heraus, und zwar unterscheidet sich das hierzu angewandte Mittel wenig von dem für reinen Äther gefundenen Wert, was davon kommt, dass die zwei Hauptverunreinigungen, Feuchtigkeit und Oxydationsprodukte, entgegengesetzten Einfluss auf die D. E. haben. Dieses beweist folgende Erfahrung, die mit dem neuen Apparat und Messingtrog und Glasdeckel in gutem Zustande gemacht wurde.

Äther, der ein Jahr nach der Reinigung im Licht gestanden hatte, gab im grossen Troge D. E. 4·394 und 4·384 bei 18°, Mittelwert 4·389 ± 0·003. Derselbe über Natrium zum Trocknen destilliert, gab im grossen Troge 4·319 und 4·324 und im mittleren Troge 4·307 bei 18°, Mittelwert 4·317 ± 0·003, also fast 2% niedriger. Derselbe aber einige Stunden mit Quecksilber und Ätzkalk (feucht) geschüttelt, dann getrocknet und über Natrium mit Vermeidung der Belichtung destilliert, gab in Übereinstimmung mit anderen reinen Proben 4·370. Um den möglichen Ein-

[1]) Eine andere Probe nur achtmal.

[2]) Wie aus folgendem zu ersehen, waren die Schwankungen der D. E. in gewöhnlichem Gebrauch (einige Wochen nach der Reinigung) gar nicht so gross als der erwähnte extreme Fall: abgesehen von wahrscheinlich fehlerhaften Bestimmungen, variiert die D. E. etwa 1%, von 4·35 bis 4·39.

wand zu beseitigen, dass diese Probe nicht vollkommen getrocknet war, wurde er wieder über Natrium destilliert: die D. E. blieb unverändert 4·372.

Im Dunkeln aufbewahrt, steigt die D. E. reinen Äthers infolge Wasseraufnahme. Eine 17 Tage alte Probe zeigte D. E. 4·391 und 4·401, Mittel 4·396 ± 0·003 oder $^1/_2$ % zu hoch.

Hieraus sieht man, dass (1) die Wasseraufnahme in kurzer Zeit beträchtlich sein kann (wenn die Probe oft gebraucht wird), aber bei langer Aufbewahrung (in gut geschlossener Flasche) nicht viel grösser wird, dass (2) die Oxydationsprodukte die D. E. erniedrigen, und (3) dass diese Produkte nicht durch Destillieren über metallischem Natrium entfernt werden. Letzteres ist etwas sonderbar, da naszierender Wasserstoff Peroxyd reduziert, und Natrium die Säuren fixieren kann, scheint aber mit der Thatsache zusammenzuhängen, dass Natrium bei direkter Oxydation in der Luft Peroxyd bildet. Doch scheint einige Tage langes Stehen im Dunkeln über metallischem Natrium die Verunreinigungen zu entfernen, da ein Teil obiger Probe von D. E. 4·317 nach solcher Behandlung den richtigen Wert 4·361 zeigte.

Zur durchschnittlichen D. E. des Äthers haben wir folgende Bestimmungen.

Mit dem alten Apparat gegen Luft:

Trog	Beobachtung	D. E. bei 18°
M. M. T.	4·408 bei 15°	4·348
„	4·414 „ 14°	4·334
„	4·426 „ 14°	4·346
„	4·428 „ 14°	4·348
„	4·389 „ 16 $^1/_2$	4·359
G. M. T.	4·406 „ 17·2°	4·390
„	4·462 „ 14°	4·382
„	4·474 „ 14°	4·394
	Mittel	4·363
	w. F.	± 0·005
	w. F einzeln	± 0·015

Mit dem alten Apparat gegen Benzol 2·288 bei 18°.

Trog	Beobachtung	D. E. bei 18°
N. T.	4·374 bei 17°	4·354
M. M. T.	4·420 „ 14°	4·340
G. M. T.	4·360 „ 17·2°	4·344
„	4·460 „ 14°	4·380
M. M. T.	4·427 „ 16°	4·387
	Mittel	4·361
	w. F.	± 0·006
	w. F. einzeln	± 0·014

Mit dem neuen Apparat gegen Benzol:

Trog	Beobachtung	D. E. bei 18°
M. M. T.	4·359 bei 19·6°	4·391
„	4·333 „ 19·8°	4·371
„	4·314 „ 20·9°	4·372
„	4·458 „ 16·3°	4·424
„	4·314 „ 18·8°	4·330
	Mittel	4·378
	w. F.	± 0·010
	w. F. einzeln	± 0·023

Die drei Mittelwerte geben zusammen $4{\cdot}365 \pm 0{\cdot}004$.

Dagegen für reinen Äther (mit Quecksilber geschüttelt) haben wir:

Trog	Beobachtung	D. E. bei 18°	Bemerkung
M. M. T.	4·333 bei 19·8°	4·371*	gegen Benzol
„	7 Ablesungen zwischen 19·6° und 22°	4·357*	„ Äther von D. E. 4·389. Trog nicht vollkommen fest.
„	4·354 bei 18·8°	4·370	gegen Luft: alle drei mit demselben Luftausschlag w. F. ± 1 pro Mille höchstens.
„	4·353 „ 18·6°	4·365	
„	4·328 „ 20·2°	4·372	
	Mittel	4·368 ± 0·0019	
	w. F. einzeln	± 0·0037	

Rechnen wir alle fünf Resultate gleichwertig im Mittelwert ein, so bekommen wir $4{\cdot}367 \pm 0{\cdot}0018$, w. F. einzeln $\pm 0{\cdot}0041$.

Dieses Resultat kann etwas weniger genau sein, als dem w. F. $\pm$ ½ pro Mille entspricht, dürfte aber als wenigstens innerhalb 1—2 pro Mille der Wahrheit angesehen werden.

Käuflicher Äther hat natürlich eine bedeutend höhere D. E. Ich fand in einem Fall 4·52 bei 18° oder etwa 4% höher. Mit Wasser gesättigter Äther leitet so gut, dass ich ihn nicht habe bestimmen können.

3. Anilin.

Anilin ist noch schwieriger als Äther im Zustand konstanter D. E. zu erhalten und ist deshalb wenig zur Aichflüssigkeit geeignet.

Ich reinigte das beste käufliche Anilin durch Fraktionieren und zweimaliges Ausfrieren. Diese Probe (A) wurde im ersten Teile gebraucht. Damit wurden folgende Proben verglichen: Anilin (B) von Kahlbaum als durch mehrmaliges Ausfrieren besonders gereinigt bezogen; Anilin (C) von mir als Acetanilid gereinigt, in dieser Verbindung aus Wasser und Benzol umkrystallisiert (Schmelzpunkt 114°) mit Ätznatron oder Schwefelsäure (C_1) gespalten und fraktioniert, dasselbe (D) zweimal ausgefroren und endlich (E) die erste Probe, die wegen befürchteter

spurenweiser Verunreinigung während des Gebrauches noch zweimal ausgefroren wurde. Alle Proben wurden vor dem Gebrauch getrocknet. Nach längerem Stehen mit kohlensaurem Kalium kamen die ersten Tropfen bei der Destillation trübe herüber, welches zeigt, dass Destillation ein besseres Mittel ist, Wasser zu entfernen, als das kohlensaure Kalium. Ich pflegte also einen Strom trockenen Wasserstoffs[1]) einige Stunden durch das bis auf wenige Grade unter seinen Siedepunkt erhitzte Anilin zu leiten und dann mit Weglassen der ersten Tropfen und Trocknen des Kühlers die Flüssigkeit zu destillieren, oder falls das Anilin nicht allzu feucht war, genügte einfaches Destillieren. Das Anilin wurde warm aufgenommen und im Dunkeln aufbewahrt.

Der Vergleich ist sehr unbefriedigend, doch sind die Schwankungen teilweise der damaligen Inkonstanz des Tiegels (G. P. T.) zuzuschreiben.

Probe	Ausschlag		Verhältnis
A[2])	53·3		97·6
B	54·2	Mittel 54·6	
„	54·8		100
C_1	53·85		
„	53·87	„ 53·95	98·8
„	54·14		
C_2	53·4		
„	53·9	„ 53·65	98·3
E	55·14		
„	55·39	Mittel 55·14	101
„	54·88		

[1]) Obgleich die Gase sehr wenig löslich sind und bei ihrer kleinen D. E., selbst in Betracht der Verdichtung durch das Auflösen, die D. E. der Flüssigkeit kaum ändern können, schien es mir doch wünschenswert, auch diesen Einwand zu untersuchen. Messungen im Platintiegel (G. P. T.) gaben folgende auf 18° reduzierte Ausschläge, die innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Anilin frisch destilliert:

	Mittel
63·62 und 63·60	63·61 ± 0·01

Ein Teil desselben nach Einleitung von Wasserstoff (3 Stunden):

63·57 und 63·97	63·77 ± 0·07

Ein anderer Teil nach Einleitung von Luft (3 Stunden):

63·76 und 63·71	63·74 ± 0·02

Der kleine Betrag (2 pro Mille), um den die gashaltigen Aniline höher sind als das frisch destillierte, rührt, wenn nicht von Versuchsfehlern, wahrscheinlich von einer Spur Feuchtigkeit her, die trotz der Trockenvorrichtung bei dem lange dauernden Gasstrom leicht eingeführt werden konnte. Sättigung mit Wasserstoff statt Luft macht keinen Unterschied in der D. E., demgemäss eine im Wasserstoffstrom destillierte Probe dieselbe D. E. als eine gleich rasch in Luft destillierte zeigen muss.

[2]) Diese Probe war nicht dieselbe, die im ersten Teile gebraucht wurde, aber eine ähnlich vorbereitete.

Probe	Ausschlag		Verhältnis
B	55·75		100
D	55·3		
„	55·6	„ 55·38	99·3
„	55·4		
„	55·2		
	Mit dem Messingtrog (M. M. T.).		
B	120·3		
„	121·0	Mittel 120·7	100
„	120·9		
C_2	119·4		98·9
B	120·63		100
D	120·85		100·2
B	120·2		100
A	121·5		101

Alle Ausschläge sind auf gleiche Temperatur reduziert. Die letzte Spalte zeigt den prozentischen Wert, wenn der Ausschlag des Kahlbaumschen Anilins gleich 100 gesetzt wird.

Von Feststellen der D. E. des Anilins innerhalb weniger als $\pm$ ½ % kann keine Rede sein; ich musste mich also in erster Linie darauf beschränken, Anilin als Zwischenglied zur Bestimmung höherer Konstanten zu benutzen. Die zwei am besten gereinigten Proben B und D stimmen innerhalb etwa ½ % überein, und letztere, die eine mittlere D. E. zeigt, wurde hauptsächlich zu den Bestimmungen im zweiten Teile gebraucht.

Diese Schwankungen rühren auch davon her, dass Anilin leicht Wasser aus der Luft anzieht und, wie oben besagt, schwer zu trocknen ist. So fand ich mit Probe D nach drei Wochen Gebrauch eine 5% höhere D. E., und beim Wiederdestillieren wurden mehrere Tropfen Wasser getrennt. Das bekannte Färben im Licht scheint viel weniger Einfluss zu haben, wie aus der unten bezeichneten mit rotem Präparat gemachten Bestimmung zu sehen ist. Auch gab ein direkter Vergleich im Platintiegel (G. P. T.):

rotes Anilin 7·305 bei 18°
frisch destilliertes „ 7·310 „ „ .

Diese Bestimmungen sind nicht unten einbegriffen, weil sie gegen Äthylenchlorid gemacht wurden.

Bemerkenswert ist die Erscheinung, die ich fast ausnahmslos bei der Bestimmung des Anilins in Messing- (resp. Nickel-)trögen beobachtet habe. Der Widerstand nimmt so schnell zu, dass man das Kapazitätsminimum

nur auf die Weise beobachten kann, dass man den Kompensationswiderstand beträchtlich voran (d. h. niedriger) stellt und wartet, bis das Widerstandsminimum vorbei kommt, um dann rasch auf das Kapazitätsminimum einzustellen. Auf diese Weise kann man momentan ein vortrefflich scharfes Minimum bekommen, das aber beständig wandert: die scheinbare Kapazität nimmt beträchtlich ab (in einigen Fällen zu, welches aber wahrscheinlich von anderen Ursachen abhängt[1]) wie im folgenden Beispiel:

Anilin bei 19·0—19·0°. Apparat 18½°. Widerstand nimmt zu.

Ruhelage ohne Trog	Trog rechts angeschaltet
40·70	161·95
40·55	161·70
40·65	161·55
—	161·50
40·70	161·45
40·65	—
—	161·45
40·60	161·30

Höchst überraschend war es aber zu finden, dass diese Wanderung um so grösser war, je reiner das Anilin. Mit einer soeben getrockneten Probe war die Widerstandszunahme ungeheuer rasch (von der Grössenordnung 1% pro Minute); die Kapazitätsbestimmung ergab 133—128·2 bei 19·4° innerhalb etwa 20 Minuten; am nächsten Tage (über Nacht im Trog gestanden) 126·2—124·2 bei 18·4° und nach noch zwei Tagen Stehen 124·4 bei 22°. Mit Isobutylalkohol und anderen leitenden Flüssigkeiten wurde dasselbe beobachtet.

Die richtige Erklärung scheint mir die von Heerwagen[2]) gegebene zu sein. Die Flüssigkeit greift die benetzten Flächen (in diesem Fall den Messingtrog) an und bildet daran eine besser leitende Schicht, in der die Kraftlinien teilweise endigen, wodurch, wie Nernst es ausdrückt (loc. cit. S. 645), der Abstand scheinbar verkleinert wird. Diese Störung hört auf, sobald die Flüssigkeit mit der gelösten Substanz gesättigt wird[3]). Dass diese den Widerstand vergrössert, wird verständlich, wenn wir annehmen, die chemische Wirkung rühre von Spuren gelösten

[1]) In einem Fall stieg ein Ausschlag von 121·20 mm innerhalb etwa 10 Min. erst bis 122·40 mm mit fast konstantem Widerstand, um dann in den nächsten 10 Minuten auf 120·80 mm mit abnehmendem Widerstand zu fallen.

[2]) Wied. Ann. 48, 55 ff. (1893).

[3]) Ein paar Tage Stehen in Berührung mit Metall oder ein paar Stunden Elektrolysieren scheint zu genügen.

Wassers her, die grössere Leitfähigkeit besitzen als die Kupfersalze, gegen die sie beim Herauselektrolysieren an den Elektroden vertauscht sind.

Anilin gegen Äther 4·365 bei 18°
Mit dem alten Apparat.

Trog	Beobachtung	D. E. bei 18°
N. T.	7·300 bei 16°	7·25
M. M. T.	7·335 „ 16·5° (frisch destilliert)	7·30
„	7·379 „ 15·2°	7·31
	Mit dem neuen Apparat.	
M. M. T.	7·255 bei 19·5° (*B*)	7·29
„	7·153 „ 20·3° (C_2)	7·21
„	7·340 „ 18·7° (*B*)	7·36
„	7·354 „ 18·7° (*D*)	7·37
„	7·261 „ 19·0° (*B*)	7·29*
„	7·342 „ 19·0° (*A*)	7·37*
„	7·459 „ 17·2° *D* (feucht?)	7·44*
„	7·190 „ 22° *D* (rot)	7·29*
	Mittel	7·31
	w. F.	± 0·014
	w. F. einzeln	± 0·041

Wenn alle Resultate gleichwertig eingerechnet sind, haben wir 7·316 ± 0·013, w. F. einzeln ± 0·042 oder, wenn die letzten vier ganz weggelassen sind, 7·298 ± 0·014 w. F. einzeln ± 0·038.

Was die D. E. reinen Anilins betrifft, so dürfte diese Zahl innerhalb etwa ½% der Wirklichkeit sein, und zwar wird sie eher unter als über 7·31 liegen.

4. Orthonitrotoluol (und Äthylenchlorid).

Orthonitrotoluol hat eine zu hohe D. E., und ausserdem leitet es zu sehr, als dass man es in den Messingtrögen hätte bestimmen können: dagegen lieferte Anilin in den Platintiegeln etwas kleine Ausschläge und hatte, wie gesagt, eine schwankende D. E.: so bin ich zu einer Substanz übergegangen, die, wenn nicht leicht in absoluter chemischer Einheitlichkeit darzustellen, doch als Zwischenglied dienen könnte und sich mit Substanzen niedriger D. E. im Messingtrog bestimmen liesse. Dieses war Äthylenchlorid.

Ich benutzte stets Äthylenchlorid, von Kahlbaum bezogen, das jedesmal durch Destillieren über metallischem Natrium getrocknet wurde: es wurde allerdings vom Natrium beim Siedepunkt ziemlich heftig angegriffen, vermutlich unter Bildung von Äthylen, resp. Acetylen, da Chlor entzogen wurde. Dass diese mögliche Verunreinigung des Destillats mit ge-

löstem Gas, das allmählich entweichen konnte, keinen die Resultate beeinträchtigenden Einfluss hat, überzeugte ich mich durch den Vergleich einer Probe nach Destillieren über Natrium und nach Wiederdestillieren ohne Natrium. Die bis auf etwa 1 pro Mille genauen Bestimmungen waren 10·905 und 10·90, also innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

Die zu verschiedenen Zeiten bezogenen Proben zeigten Unterschiede von etwa 1%, doch ist dieses ohne Einfluss auf die Resultate, da stets eine Probe erst gegen Anilin, bezw. Äther u. s. w. bestimmt wurde und dann mit *o*-Nitrotoluol verglichen. Die D. E. des so getrockneten käuflichen Äthylenchlorids scheint im Durchschnitt etwa 10·9 bei 18° zu betragen.

Die Änderung der D. E. mit der Zeit war von grösserem Belang: folgende Bestimmungen geben den Verlauf der hauptsächlich gebrauchten Probe:

am	D. E. bei 18°		Zustand
1. April	10·91	gegen Äther	3 Wochen im Gebrauch
1 „	10·83	„ „	Frisch getrocknet
6. „	10·89	„ „	
8. „	10·92	„ „	} Zwischen d. 8. und 21. nur einmal
21. „	10·91	„ Luft	} gebraucht
22. „	10·89	„ „	
23. „	10·806	„ „	Frisch getrocknet
	Mittel 10·88		

Die D. E. dieser Probe gegen Anilin als 7·31 bei 18° sind 3—8 pro Mille höher; obgleich das Anilin frisch getrocknet war, ist weniger Gewicht darauf zu legen.

am 31. März	10·99 bei 18°
„ 5. April	10·95 „ 18°
„ 6. „	10·91 „ 18°
Mittel	10·95

Die D. E. steigt während des Gebrauchs, und zwar nicht der Zeit proportional, aber, entweder wegen öfteren Gebrauchs oder infolge einer chemischen Umwandlung, die in wenigen Tagen zum Gleichgewicht gelangt, schneller in der ersten Woche nach der Reinigung. Bei etwa 10·90 (gegen Äther) scheint es konstant zu bleiben.

Für den Betrag der D. E. der leider nicht gleichzeitig bestimmten Probe, die vom 18.—21. März mit *o*-Nitrotoluol verglichen wurde (Seite 424 zweite Tabelle, mit * bezeichnet), habe ich 10·92 angenommen; dieses dürfte wohl innerhalb 2—3 pro Mille der Wirklichkeit entsprechen, doch bleibt natürlich der später direkt ausgeführte Vergleich immer zuverlässiger.

Andere Zwischenglieder wurden probiert, aber ohne guten Erfolg. Isobutylalkohol ist schwer zu reinigen und zu trocknen, leitet beträchtlich und zeigt oft infolge seiner Dickflüssigkeit und hohen T. K. (fast 1% pro Grad) grosse Unterschiede zwischen der unteren, die Kapazität bedingenden Schicht und dem oberen Teil, dessen Temperatur gemessen wird. Gemische von Benzol mit Alkohol (zwei) und Benzol mit Nitrobenzol gaben auch sehr abweichende Werte: eine Reihe von drei Bestimmungen mit den ersteren gab (mit dem alten Apparat) 28·75 ± 0·23 bei 18°, welches ich ganz ausgeschieden habe: eine Reihe von fünf Bestimmungen mit dem letzteren gab 27·48 ± 0·14.

Zur Reinigung habe ich *o*-Nitrotoluol zweimal ausgefroren und durch Fraktionieren getrocknet, wie bei Anilin. Diese Probe wurde mit einer von Kahlbaum (B) verglichen die als durch mehrmaliges Ausfrieren besonders gereinigt bezogen wurde[1]): Probe (A) wurde später noch zweimal ausgefroren (C und D), um befürchtete eingeführte Verunreinigungen zu beseitigen: hierbei wurde der konstante Schmelzpunkt — $9^1/_2{}^0$ und der Siedepunkt 219·9°—220·2°[2]) beobachtet.

Der Vergleich ergab folgende Verhältnisse:

Probe	Ausschläge (korrigiert)		Verhältnis
B	156·7		99·45
„ frisch getrocknet	157·9	Mittel 157·5	100
„ „ „	157·2		
C	158·05	„ 157	100·1
„	157·3		
B	205·6	„ 205·15	100
„	204·7		
C	206·1	„ 205·45	100·15
„	204·8		
B	190·9	„ 190·75	100·3
„	190·6		
C	191·2	„ 190·85	100·4
„	190·5		
D	190·3		100·1
B frisch getrocknet	190·1		100·0

Die am besten gereinigten Proben B und D stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein; ausserdem übertrifft, wie man sieht, die durch unvollkommene Trockenheit verursachte Schwankung die von den verschiedenen Proben gezeigten Unterschiede. Zu den späteren Bestimmungen (im zweiten Teile) wurden die Proben B und D gemischt.

[1]) Diese wurde später noch einmal ausgefroren, um möglicherweise während des Gebrauchs eingeführte Verunreinigungen zu trennen.

[2]) Das Thermometer wurde nicht bei so hohen Temperaturen kalibriert.

Was die Haltbarkeit des *o*-Nitrotoluols mit der Zeit betrifft, so habe ich mit einer ein Jahr alten Probe 29·4 bei 18° gefunden, also ca. 6½% zu hoch: dieses wurde durch Destillieren auf 28·8 heruntergebracht und stimmte dann innerhalb 2 pro Mille mit einem gleich alten aber nie gebrauchten anderen Teil derselben Probe überein. Erst nach Wiederausfrieren zeigte sie den richtigen Wert der D. E. Mit einer gut aufbewahrten Probe habe ich in wenigen Wochen keine Zunahme der D. E. bemerkt.

Mit der Ausscheidung einiger durch diese zeitliche Änderung vermutlich verfälschten Bestimmungen haben wir für die D. E. des *o*-Nitrotoluols mit dem alten Apparat:

Probe	Bemerkung	Beobachtung	D. E. bei 18°
K. P. T.	gegen Anilin	27·7 bei 19·½	28·0
„	„ „	27·8 „ 16°	27·4
„	„ Benzol- Nitrobenzolgemisch } Mittel aus fünf Bestimmungen }		27·5
„	gegen Äthylenchlorid	27·54 bei 17·7°	27·49
„	„ „	27·77	27·72
		Mittelwert	27·62
		w. F.	± 0·07
		w. F. einzeln	± 0·16

Mit dem neuen Apparat fand ich:

Trog	Bemerkung	Beobachtung	D. E. bei 18°
K. P. T.	gegen Anilin	27·8 bei 22°	28·4*
„	„ „	27·9 „ 21°	28·4*
G. P. T.	„ „	27·36 „ 20·5°	27·73
„	„ „	27·14 „ 21°	27·59
„	„ Äthylenchlorid*	27·33 „ 21·4°	27·84
„	„ „	27·35 „ 21·3°	27·85
„	„ „	27·71 „ 19·0°	27·86
„	„ „	27·63 „ 18·7°	27·73
„	„ „	27·62 „ 19·3°	27·82
		Mittel	27·90
		w. F.	± 0·06
		w. F. einzeln	± 0·19

Wenn wir die ersten zwei Bestimmungen ganz ausschliessen, so haben wir 27·77 ± 0·026, w. F. einzeln ± 0·07.

Wegen der Veränderlichkeit der Vergleichsflüssigkeiten Anilin und Äthylenchlorid bleibt doch eine unerwünschte Unsicherheit in diesen Resultaten. Ich habe deshalb den Vergleich des *o*-Nitrotoluols mit zwei Proben Äthylenchlorid sogleich nach, resp. vor der Bestimmung derselben im Messingtrog gegen Luft vorgenommen.

* Als 10·92 bei 18° angenommen; siehe oben Seite 422.

Die erste Probe Äthylenchlorid gab D. E. 10·81 und 10·803 bei 18°; Mittel 10·806 ± 0·0024. Gegen diese gab das *o*-Nitrotoluol im grossen Platintiegel:

27·35 bei 20·6°	27·74 bei 18°
27·20 „ 21·2°	27·68 „ 18°

Gegen die zweite Probe wurden folgende zwei Bestimmungen gemacht:

27·24 bei 21·1°	27·70 bei 18°*
27·23 „ 19·6°	27·47 „ 18°*

indem die D. E. der Probe, wie dann bestimmt als 10·71 angenommen wurde: gefunden 10·65 10·725 und 10·752, Mittel 10·71 ± 0·02. In Betracht des grösseren w. F. wird den zwei davon abhängenden Bestimmungen *o*-Nitrotoluols nur halbes Gewicht beigelegt. Das Mittel ist also:

27·67 ± 0·043 bei 18°; w. F. einzeln ± 0·08.

Fassen wir jetzt diese drei Mittelwerte zusammen, indem wir den wahrscheinlichen Fehlern gemäss dem ersten und zweiten das Gewicht 1, dem dritten das Gewicht 3 beilegen, so bekommen wir als endgültigen Mittelwert 27·71 ± 0·05.

5. Wasser.

Als Ausgangsmaterial wandte ich destilliertes Wasser von der Leitfähigkeit 4×10^{-6} (absolute Einheiten) an, welches ich erst mit Phosphorsäure und dann mit Barytwasser im Strom kohlensäurefreier Luft destillierte: die einzelnen Fraktionen zeigten Leitfähigkeit von 1·0 bis $1{\cdot}5 \times 10^{-6}$, die sich bei wiederholtem Destillieren auf 0·4—0·7 herunterbringen liess. Indessen nahm die Leitfähigkeit beim Einpipettieren in den Messtiegel bedeutend zu, so dass ich nicht zu entscheiden vermag, ob sich die besten Proben nicht der Leitfähigkeit der übrigen angewandten (durchschnittlich etwa $1{\cdot}5 \times 10^{-6}$) genähert haben. Die D. E. ist, wie jetzt überall konstatiert, von der Leitfähigheit, jedenfalls von kleiner Leitfähigkeit (unter 2 bis 10×10^{-6}) ganz unabhängig: die Schärfe des Minimums wird aber in erster Linie dadurch bedingt.

Trog	Beobachtet	D. E. bei 18°	Leitfähigkeit
K. P. T.	81·07 bei 18·6°	81·29	$0{\cdot}6 \times 10^{-6}$
„	79·94 „ 21·6°	81·24*	etwa $1{\cdot}5 \times 10^{-6}$
„	80·96 „ 19·0°	81·32*	$2{\cdot}2 \times 10^{-6}$
„	79·37 „ 21·0°	80·47	0·8 (bis 1·6?) $\times 10^{-6}$
„	80·05 „ 20·6°	81·00	$1{\cdot}5 \times 10^{-6}$
„	80·74 „ 19·5°	81·29	$0{\cdot}4 \times 10^{-6}$
„	80·94 „ 20·1°	81·71*	2 bis 3×10^{-6}
	Mittel 81·12 ± 0·11		
	w. F. einzeln ± 0·26		

Rechnen wir alle Resultate gleichwertig, so wird das Mittel 81·19 ± 0·10; w. F. einzeln ± 0·27. Scheiden wir dagegen das letztere, das wahrscheinlich infolge der durch die grössere Leitfähigkeit hervorgebrachten Polarisation verfälscht ist, ganz aus und behalten das zweite und dritte mit dem halben Gewicht (da sie nur auf halb so viel Ablesungen beruhen), so haben wir 81·07 ± 0·11 w. F. einzeln ± 0·24. Dieses Mittel scheint mir das berechtigste.

Betrachten wir die Unsicherheit der Bestimmung der Vergleichssubstanz (*o*-Nitrotoluol 27·71 ± 0·05) so giebt die Methode der kleinsten Quadrate die w. F. der obigen Mittelwerte zu:

$$81{\cdot}12 \pm 0{\cdot}19$$
$$81{\cdot}19 \pm 0{\cdot}18$$

und: $$\mathbf{81{\cdot}07 \pm 0{\cdot}19}$$

Diese Zahl stimmt gut zu der Messung von Heerwagen[1]) und Franke[2]), die 80·50 (frühere Messungen gaben 81), resp. 81·24 bei der elektrometrischen Methode finden. Auch die Bestimmung des Quadrats des Brechungsexponenten mit Hertzschen Schwingungen von Drude 81·30 bei 18° kann zum Vergleich auch herangezogen werden, da Wasser keine abnormale Absorption zeigt. Die Bestimmung von Nernst 79·6 ± 0·3, auf Metaxylol gleich 2·376 bei 18° (siehe unten Seite 428) umgerechnet, giebt 80·1°: oder wenn wir Benzol als Etalon nehmen, wird sie $\frac{79{\cdot}6 \times 2{\cdot}288}{2{\cdot}255} = 80{\cdot}8$.

6. Nitrobenzol.

Nitrobenzol wurde fraktioniert und zweimal ausgefroren: das Trocknen geschah wie bei Anilin. Mit dieser Probe (A) wurde eine von Kahlbaum (B) als mehrmals ausgefroren und demgemäss besonders rein bezogene verglichen.

Der Vergleich mit dem alten Apparat gab:

Trog	Probe	Beobachtet		
K. P. T.	(*A*)	Ausschlag bei 19°	98·2	
„	(*B*)	„ „ „	97·9	97·7 Mittel
„	„	„ „ „	97·5	

Der den w. F. etwas überragende Unterschied, 5 pro Mille, ist wahrscheinlich der ungenügenden Trockenheit der Probe (A), die auch damals rot war, zuzuschreiben.

[1]) Wied. Ann. **49**, 278 (1893).
[2]) Wied. Ann. **50**, 168 (1893).

Mit der Kahlbaumschen Probe wurden folgende sieben Bestimmungen gegen *o*-Nitrotoluol gemacht.

Mit dem alten Apparat.

Trog	Beobachtung	D. E. bei 18°
K. P. T.	36·93 bei 16·3°	36·62
„	36·12 „ 19°	36·30
„	36·17 „ 19·5°	36·44
„	36·45 „ 17·7°	36·40
„	36·16 „ 20·1°	36·54
	Mittel	36·46
	w. F.	± 0·04
	w. F. einzeln	± 0·08

Mit dem neuen Apparat.

Trog	Beobachtung	D. E. bei 18°
G. P. T.	Drei Bestimmungen bei 11°, 21° u. 26°	36·47*
„	36·21 bei 19·2°	36·43
	Mittel	36·44
	w. F.	± 0·018
	w. F. einzeln	± 0·022

Zusammengefasst geben diese 36,45 + 0,028 oder mit Rücksicht auf den w. F. des *o*-Nitrotoluols:

$$36{\cdot}45 \pm 0{\cdot}07.$$

7. Metaxylol.

Metaxylol ist von verschiedenen Forschern als Aichflüssigkeit gewählt worden; daher schien es mir wünschenswert, auch dieses zu bestimmen. Die Messungen, obgleich nicht mit so eingehender Sorgfalt ausgeführt als bei Benzol, stimmen vorzüglich überein und dürfen wohl als innerhalb 1—2 pro Mille der Wirklichkeit angesehen werden.

Probe A war Metaxylol wie von Kahlbaum bezogen, B dasselbe nach Fraktionieren über metallischem Natrium, bei dem es innerhalb eines halben Grades hinüberdestillierte. Die Bestimmungen wurden mit dem neuen Apparat gegen Luft ausgeführt.

Trog	Probe	Beobachtung	
M. M. T.	*A*	2·384 bei 14·3°	Mittel 2·380 bei 14·4°
„	„	2·377 „ 14·5°	
„	„	2·368 „ 25·4°	

Daraus folgt der T. K. — 0·0005 pro Grad und der korrigierte Wert für (A):

$$2{\cdot}377 \pm 0{\cdot}002 \text{ bei } 18°.$$

Für (B) fand ich:

2·376 bei 19° oder 2·377 bei 18°

und: 2·372 „ 19° „ 2·373 „ 18°.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich der Mittelwert zu 2·376 ± 0·001 bei 18°.

Landolt und Jahn haben aus ihrer Bestimmung 2·34 bei 20·2° und der von Tereschin 2·35 bei 13·5°, nach der Clausius-Mossottischen Theorie den Mittelwert 2·3425 bei 18° ausgerechnet und ihren Messungen zu Grunde gelegt: als T. K. wenden sie den theoretischen Wert — 0·00081 an. Ihre Zahl ist also bei 18° etwa 1½ % kleiner als die meine.

Nernst findet 2·354[1]) bei 25° oder 2·362 bei 18° (mit meinem T. K; dagegen mit dem theoretischen 2·367 bei 18°) oder etwa ½ % niedriger, als ich finde.

8. Verschiedene Substanzen.

Folgende Substanzen habe ich gelegentlich gemessen, führe aber die Zahlen nur als vorläufige Bestimmungen an, da die Flüssigkeiten nicht besonders gereinigt, resp. wiederholt gemessen waren. Eine Schätzung der Zuverlässigkeit ist in jedem Fall gegeben.

Substanz	D. E.	Temp.	w. Fehler
Äthylenbromid (ausgefroren)	4·865	18[2])	± 2 bis 3‰
Tetrachlorkohlenstoff	2·246	18[3])	± 2 „ 3‰
Äthylalkohol (wasserfrei)	26·8	14·7	etwa ± ½ %
Chloroform	5·2	18	± ½ %
α-Bromnaphtalin	5·17	19	(wasserfrei) ± ⅓ bis 1%
Bromoform	4·51	20·7°	etwa ± 1%
Äthylbromid	9·7	18°	„ „
Methyljodid	7·1	20·4°	„ „
Acetophenon	18·6	20°	„ „
Methylenjodid	5·5	19°	± 1 bis 2%
Thiophen	2·76	16°	„ „
Isobutylalkohol	18·9	18°	„ „
Quinoline (aus Teeröl)	8·9	20°	± 2 bis 3%
Phenylhydrazin	7·15	23°	„ „

Für Äthylenchlorid siehe Seite 422.

[1]) Wenn man seine Ablesungen bei verschiedenen Abständen nach der Methode der kleinsten Quadrate ausrechnet, findet man 2·349 bei 25° und $\alpha = 2·04$ als wahrscheinlichste Werte.

[2]) Temperaturkoëffizient Äthylenbromid etwa — 0·0005

[3]) „ Tetrachlorkohlenstoff etwa — 0·0007.

Auf diese und andere Bestimmungen und die damit zu prüfende Fragen über den Einfluss der Zusammensetzung auf die D. E. u. s. w. hoffe ich später zurückzukommen.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

I. Die Nernstsche Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten ist eingehend untersucht worden; auf folgende Punkte wird aufmerksam gemacht:

1. Die theoretische Genauigkeit der Methode ist bestätigt, da unter leicht zu treffenden Umständen Einziehung der Kraftlinien in bedeutendem Mass nicht stattfindet.

2. Die Übereinstimmung der verschiedenen Verfahren, die äussere Kapazität zu eliminieren, nämlich vermittelst verschiedener Scheibenabstände, Ausschlags mit leerem Trog und Ersetzen der Scheibe durch einen Stift, ist bewiesen; letzteres empfiehlt sich als das praktischste.

3. Eine wichtige Fehlerquelle ist in dem Werfen des Hartgummideckels entdeckt und ein einwandfreier Glasdeckel beschrieben. Fehlerquellen und nötige Vorsichtsmassregeln beim Einsetzen der Scheibe sind ebenfalls beschrieben. Die Genauigkeit der Einstellung der Scheibe ist eingehend untersucht worden.

4. Auf die Notwendigkeit, bei genaueren Bestimmungen den Temperaturkoëffizienten des Apparats in Betracht zu ziehen, wird aufmerksam gemacht.

5. Die Möglichkeit gröberer Fehler durch Beschlagen der Glasplatte ist erwiesen.

6. Die Messkondensatoren sind durch Verdoppelung der Glasplatten und äussere Messingplatten verbessert worden; verbesserte Nebenschlusswiderstände sind gleichfalls eingeführt.

7. Ein praktisches Mittel zum Konstanthalten der Temperatur ist in der Eisenhülse gefunden.

II. Mit diesen Abänderungen ist es möglich geworden, geeignete Kapazitäten bis auf 1 pro 10000 (w. F.) zu messen, d. h. etwa fünf- bis zehnmal genauer als mit dem gewöhnlichen Apparat.

III. Folgende Substanzen, die als Aichflüssigkeiten geeignet sind, wurden in reinem Zustand bestimmt (Luft = 1).

Benzol	2·288	bei 18°	w. F.	$\pm 1/2$ ‰
o-Nitrotoluol	27·7	„ „	„	± 2 „
Wasser	81·1	„ „	„	$\pm 2 1/2$ „

Folgende wurden auch sorgfältig bestimmt, sind aber wegen Veränderlichkeit weniger als Aichflüssigkeiten geeignet:

Äther	4·368 bei 18° w. F.	etwa 1 ‰
Anilin	7·31 „ „ „	„ ¼ bis ½ %

Benzol, *o*-Nitrotoluol, Äther und Anilin sind in Bezug auf Haltbarkeit und Einfluss der Verunreinigung untersucht; Feuchtigkeit wird als bei weitem die schlimmste Verunreinigung erwiesen.

Folgende D. E. sind sorgfältig gemessen, aber nicht so eingehend in Bezug auf Reinheit und Haltbarkeit untersucht:

Metaxylol	2·376 bei 18° w. F.	etwa 1 ‰
Nitrobenzol	36·45 „ „ „	„ 2 ‰

IV. Ausserdem sind 16 Substanzen und einige Temperaturkoëffizienten vorläufig bestimmt.

Ich nehme an dieser Stelle gern Gelegenheit, Herrn Prof. Nernst, meinem verehrten Lehrer, für die Anregung zu dieser Arbeit sowohl, wie für seinen immer bereitwilligen Rat und seine Unterstützung während derselben meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds in wässerigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen.

Von

Wl. Kistiakowsky.

Bei Bestimmung der Überführungszahlen der Ionen komplexer Eisensalze bin ich schon früher auf die Lichtempfindlichkeit von Ferrocyankalium aufmerksam geworden[1]). Die nähere Untersuchung dieser Lichtempfindlichkeit habe ich im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig in den russischen Sommerferien 1899 wieder aufgenommen. In dieser kurzen Notiz teile ich einige von den erhaltenen Resultaten mit, die auf abgeschlossene Vollständigkeit keinen Anspruch machen.

Wenn man einen Luftstrom durch eine mit direktem Sonnenlichte beleuchtete Lösung von gelbem Blutlaugensalz hindurchschickt, so tritt eine alkalische Reaktion auf. Die Menge des gebildeten Alkalis ist ausserordentlich klein. Die rote Farbe des alkalischen Phenolphtaleïns verschwindet schon durch wenige Tropfen zehntel-normaler Salzsäure. Der Eintritt dieser alkalischen Reaktion wird aber durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd stark beschleunigt. Die Lichtreaktion ist beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in so hohem Grade empfindlich, dass es möglich ist, auf diesem Wege einfache durch alkalisches Phenolphtaleïn rotgefärbte Lichtbilder zu erzeugen. Es genügt hierzu, ein Stück Filtrierpapier mit einer durch Phenolphtaleïn eben getrübten konzentrierten Lösung von gelbem Blutlaugensalz[2]), welcher einige Tropfen von neutralem[3]) Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt sind, zu tränken und das Papier zwischen zwei Glasscheiben unter einer Schablone der Licht-

[1]) Diese Thatsache ist längst bekannt, aber noch sehr wenig näher untersucht worden.

[2]) Alle Präparate, insbesondere die Blutlaugensalzlösung, müssen im Dunkeln gehalten werden.

[3]) Als Kriterium muss die elektrische Leitfähigkeit dienen. Vergl. Bredig und Müller v. Berneck: Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899).

wirkung auszusetzen (direktem Sonnenlicht, Bogenlampenlicht, Magnesiumlicht), um bald die Rötung der belichteten Papierstellen zu beobachten. Ganz ähnliche Versuche kann man mit schwach alkalischem Phenolphtaleïn und H_2O_2-haltiger Lösung von rotem Blutlaugensalz (K_3FeCy_6) anstellen. In letzterem Falle bleiben aber die beschatteten Stellen einige Zeit rot, und die belichteten werden weiss. Die geröteten Papierstückchen von den Versuchen mit gelbem Blutlaugensalz können durch Kohlensäuregas regeneriert werden.

Ich versuchte nun, die beiden Blutlaugensalze in einem solchen Verhältnisse zu mischen, dass das Gemisch bei einer bestimmten Lichtstärke neutral bleibt. Bei diesen Versuchen nun fiel mir aber gelegentlich die in diesem Falle ausserordentliche Lichtempfindlichkeit des H_2O_2 selbst auf. Wie bekannt, ist die Lichtempfindlichkeit des Zerfalles von reinem H_2O_2 in Wasser und freien Sauerstoff bis jetzt noch wenig ausführlich studiert worden. Nur Bredig und Müller v. Berneck[1]) haben mit sorgfältig gereinigtem Präparate hierüber einige Versuche angestellt und haben für verdünnte, reine Wasserstoffsuperoxydlösungen keine erhebliche Lichtempfindlichkeit festgestellt. Dagegen zeigt ein einfacher Versuch mit einem Gemisch von gelbem Blutlaugensalz und Wasserstoffsuperoxyd (neutral oder schwach alkalisch) die grosse Lichtempfindlichkeit der Sauerstoffentbindung unter diesen Umständen. Setzt man zu einer einprozentigen Lösung von H_2O_2 einige Tropfen von gelbem Blutlaugensalz[2]) und lässt das Gemisch stundenlang in vollkommener Dunkelheit stehen, dann merkt man eine nur sehr langsam verlaufende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds. (Beim Schütteln tritt nur eine schwache, oft beinahe unmerkliche Gasentwickelung auf.) Bringt man aber das Präparat in direktes Sonnenlicht, so bemerkt man schon nach einigen Minuten beim Schütteln ein heftiges Aufbrausen. Ein Gemisch beider Blutlaugensalze mit H_2O_2 aber, welches beim Belichten neutral bleibt, konnte ich nicht finden. Wenn man dagegen zu einer normalen Lösung von K_4FeCy_6 das gleiche Volumen einer zwölfmal verdünnteren Lösung von K_3FeCy_6 hinzusetzt, so tritt stundenlang keine alkalische Reaktion ein.

Um die „Ursache" obiger Lichtempfindlichkeit des H_2O_2 zu finden, habe ich einige Versuche angestellt: Zu den Versuchen dienten kleine (50 ccm) in Stanniolpapier eingewickelte Erlenmeyersche Kölbchen. In die Korke waren Glasröhrchen eingesetzt, welche mit Kautschukhäutchen verschlossen waren. Zur Pipettierung dienten in diesen angebrachte,

[1]) Loc. cit.

[2]) Das Gefäss muss hierzu besonders gereinigt werden; siehe unten.

durch Elastizität sich von selbst schliessende, kleine Spalten. Die Versuche wurden meistens im Dunkelzimmer ausgeführt. Die Bestimmung der Konzentration des H_2O_2 geschah durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ($^1/_{400}$—$^1/_{500}$-normal). Dabei titrierte man natürlich die Summe von H_2O_2 und gelbem Blutlaugensalz. Die Menge des letzteren war aber relativ sehr klein, und die Konzentration des H_2O_2 konnte man durch Abzug der von dem Salze allein gebrauchten Permanganatmenge berechnen. Für eine 1 ccm Pipette, wie sie meistens zur Titration benutzt wurde, betrug diese Korrektion durchschnittlich nur 0·6 ccm auf 10—30 ccm Permanganatlösung, war also ziemlich gering.

Bekanntlich haben die Glaswände oft einen beschleunigenden Einfluss auf die Sauerstoffentwickelung aus H_2O_2. Um denselben möglichst zu vermeiden, war eine besonders sorgfältige Reinigung der Glaswände notwendig, und es wurden nur solche Gefässe zu den Versuchen benutzt, welche nach Vorversuchen den kleinsten Einfluss auf die Zersetzung ausübten.

Es erwies sich, dass der Gang der Sauerstoffentwickelung aus H_2O_2 im Lichte in Gegenwart bestimmter Gemische von gelbem und rotem Blutlaugensalz sich gut durch eine logarithmische Gleichung der bekannten Gestalt:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

ausdrücken liess. In der Formel bedeutet k eine Konstante, a die anfängliche Konzentration und x die zersetzte Menge von H_2O_2. Die Werte von k wurden, wie zuweilen üblich, mit dekadischen Logarithmen berechnet. Die angegebenen k-Werte sind also noch mit 2·3 zu multiplizieren.

Der Versuch Nr. 1 auf S. 434 kann als Beispiel dienen: Die anfängliche Konzentration von H_2O_2 war in beiden Fällen ungefähr 0·1-molar (0·34%), $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ war 0·014-äquivalent-normal. und K_3FeCy_6 war 0·002-äquivalent-normal. Temperatur 25°.

Es mag von vornherein bemerkt werden, dass meistens bei anderen Gemischen und Lichtstärken die Geschwindigkeitskonstanten k während eines Versuches im Dunkeln abnahmen, dagegen in belichteten Systemen stetig zunahmen, wie der folgende Versuch Nr. 2 zeigt. Die Konzentration von H_2O_2 war dieselbe wie früher, und die Konzentrationen von K_4FeCy_6 und K_3FeCy_6 waren unter sich beinahe gleich und 0·008-normal. Temperatur 25·8°.

Schon aus diesen Versuchen war ersichtlich, dass die Ursache der Lichtbeschleunigung nicht der Bildung von rotem Blutlaugensalz oder

Nr. 1.

Im Dunkeln.			Im Lichte[2].			
Zeit in in Minuten	Permanganattitre[1] in ccm	$k \cdot 10^5$		Zeit in Minuten[3]	Permanganattitre[1] in ccm	$k \cdot 10^5$
—	18·45	—		—	17·85	—
74	16·9	51	1.	10·8	15·40	590
99	16·55	48	2.	16·7	14·35	570
141	15·74	49	3.	35·7	11·08	580
			4.	40	10·48	575
			5.	50·3	9·00	587
			6.	55·1	8·34	600
			7.	58·1	8·10	590
			8.	71·3	6·70	590
			9.	91·7	5·25	580
			10.	116·3	3·80	580
			11.	137·3	2·78	600

Nr. 2.

Im Bogenlampenlicht[2].

	—	18·7	—
1.	20·3	15·9	347
2.	43	12·4	401
3.	59·5	10·15	440
4.	66·5	9·30	440
5.	79·5	8·02	460
6.	97	6·60	470
7.	105	6·10	463
8.	149	3·30	500
9.	170	2·32	540

Alkali zugeschrieben werden kann, denn die Reaktion der Gemische war nach der Lichteinwirkung neutral und in Nr. 2 vielleicht sehr schwach sauer.

Bei diesen Versuchen hat sich auch eine ganz merkwürdige Thatsache herausgestellt, nämlich die Nachwirkung der Belichtung: In der Versuchsreihe Nr. 1 wurde von der achten Titration und in Nr. 2 von der sechsten Titration an die elektrische Lampe ausgelöscht, und nichtsdestoweniger war, wie in den Tabellen die durch einen Raum von den vorangehenden Titrationen abgetrennten Beobachtungen für die nachherige Verdunkelung zeigen, dadurch keine Verlangsamung der vorher belichteten Reaktion eingetreten. Somit war es interessant, zu probieren, ob man durch vorherige zeit-

[1]) Die für K_4FeCy_6 verbrauchte $KMnO_4$-Menge (in diesem Fall 0·3 ccm) ist abgezogen.

[2]) Elektrisches Licht einer Bogenlampe in 15 cm Entfernung.

[3]) Mit Chronograph bestimmt.

liche Belichtung (Insolation) die Reaktion beschleunigen könne. Diese Vermutung hat sich glänzend bestätigt: Es genügte eine Insolationsdauer von einer Minute, um die Reaktion auf die 20fache Geschwindigkeit zu beschleunigen, wie folgende Versuche zeigen:

Der Versuch Nr. 3 wurde mit gelbem Blutlaugensalz ohne Zusatz von rotem Salze ausgeführt, in den Versuchen Nr. 4 und 5 war ein durch einige Tropfen Alkali schwach alkalisches Gemisch von gelbem und rotem Blutlaugensalz zugesetzt. Im Gemische war ungefähr zwölfmal mehr gelbes als rotes Salz. Die Konzentration des gelben Salzes in Nr. 3, 4 und 5 war ungefähr 0·03-äquivalent-normal.

Der Versuch Nr. 4 wurde im Dunkeln ausgeführt. Bei den Versuchsreihen Nr. 3 und 5 wurden an den notierten Stellen („Eine Minute Insolation") die Kölbchen aus dem Dunkelzimmer ins Freie getragen, von ihrer Stanniolhülle befreit und eine Minute durch direktes Sonnenlicht bestrahlt. Dann wurden sie wieder in Stanniol gehüllt und im Dunkelzimmer wieder in das Bad von konstanter Temperatur gebracht. Die ersten neun Titrationen, welche zur Berechnung der Anfangskonzentrationen dienten, wurden nach fünf oder zehn Minuten ausgeführt wegen des Temperaturausgleiches.

Bei dem Versuche Nr. 3 und 5 war die Temperatur 22°. Beim Versuche Nr. 4 waren Temperaturschwankungen von 22 — 21°. Die Permanganatlösung war 0·002-normal. Bei den angegebenen ccm Permanganat ist schon die für das gelbe Blutlaugensalz allein verbrauchte Menge abgezogen (im ganzen 0·65 ccm).

Im Dunkelzimmer[1]).

Nr 3.			Nr. 4.			Nr. 5.		
Zeit	Permanganat	$k \cdot 10^5$	Zeit	Permanganat	$k \cdot 10^5$	Zeit	Permanganat	$k \cdot 10^5$
—	15·30	—	—	15·33	—	—	15·35	—
82	14·35	34	81	14·21	40	75·5	14·21	30
Eine Minute Insolation.			183	12·69	45	Eine Minute Insolation.		
—	10·35		315	10·85	47	—	9·65	—
10·2	8·90	640	317	10·81		11·8	7·90	740
30·2	6·43	680	1352	4·41	40	27	5·99	770
55·2	4·52	650				52	4·01	730
90	2·31	720				89	2·05	780

In den Versuchen Nr. 6 und 7 ist der Moment der Belichtung angegeben. Die Anfangskonzentrationen waren: H_2O_2 0·085 Mol, K_4FeCy_6

[1]) Bei den Titrationen wurde der dunkle Fenstervorhang von unten ein wenig gehoben und neben dieser Öffnung titriert. Die Versuchsergebnisse mit dem übrigen noch reagierenden Gemische blieben dabei vor Licht geschützt.

0·024, K_3FeCy_6 0·0024 und KOH 0·0004 äquivalent-normal. Temperatur 21—20° in Nr 6 und 21° in Nr. 7.

Nr. 6.			Nr. 7.			
Zeit in Minuten	Permanganat[1])	$k.10^5$	Zeit	Zeit in Minuten	Permanganat[1])	$k.10^5$
—	17·22	—	12 Uhr 47 Min.	—	17·08	—
102·4	15·80	36	2 „ 28·5 „	101·5	15·80	33
152	15·20	36	2 U. 40 M. — 2 U. 41 M.	(Eine Minute Insolation.)		
259	13·82	37	2 Uhr 45·3 Min.	—	13·02	—
1594	7·18	24	3 „ 20 „	34·7	9·30	420
2700	4·22	23	3 „ 53 „	67·7	6·60	436
4200	2·10	22	4 „ 11 „	85·7	5·40	446
			5 „ 0·8 „	135·5	2·62	514

Die Nr. 3, 4, 5, 6, 7 können als typische Versuche betrachtet werden, meine übrigen Versuche[2]) führe ich hier nicht an, ich will nur noch bemerken, dass, wie aus einigen Versuchen hervorgeht, eine längere Insolationsdauer als eine Minute auf die Beschleunigung der Reaktion keinen besonderen Einfluss mehr zu haben scheint. Zur definitiven Entscheidung dieser Frage wäre aber die Messung der jeweiligen Lichtstärke nötig.

Um zu entscheiden, ob es sich bei obiger Reaktionsbeschleunigung durch Belichtung nicht nur um eine einfache Temperaturerhöhung handelt, wurden einige Versuche ausgeführt, bei welchen ein Gefäss (Nr. 9) aus einem Bad von 21° in ein Bad von 31° übergeführt wurde, und ein anderes Gefäss mit dem Parallelversuche (Nr. 8) dagegen stets bei einer und derselben Temperatur blieb. Die Anfangskonzentrationen bei diesen Versuchen (Nr. 8 und 9) sind dieselben wie in Nr. 6 und 7, nur die Anfangskonzentration von H_2O_2 war 0·19. Die „Ursache", warum die Konstanten im Versuch 8 kleiner sind als in Nr. 6, muss nicht nur dem Einflusse der Gefässwände zugeschrieben werden (bei solchen kleinen Geschwindigkeiten macht er zwar viel aus), sondern sie liegt auch in den Präparaten selbst. Es scheint nämlich, dass die frisch bereiteten Lösungen von K_4FeCy_6 (obwohl sie im Dunkeln bereitet sind, konnten sie doch nicht immer ganz dem Einflusse des Lichtes entzogen werden) das H_2O_2 langsamer zersetzen, als die lange aufbewahrten. Für Versuche Nr. 8 und 9 waren ganz besonders sorgfältig vor Belichtung geschützte neue Lösungen von K_4FeCy_6 und K_3FeCy_6 dargestellt worden.

[1]) Die vom K_4FeCy_6 verbrauchten (0·6) ccm sind abgezogen.

[2]) In einer russischen Abhandlung werden dieselben angegeben.

Im Dunkelzimmer.

Nr. 8.			Nr. 9.				
Zeit in Minuten	Permanganat	$k \cdot 10^5$	Zeit	in Minuten	Permanganat	$k \cdot 10^5$	$t°$
—	37·84	—	6. Aug. 12 U. 54 Min.	—	38·2		21°
120	35·20	26	2 „ 53 „	119	35·5	27	21°
240	33·12	24	3 „ 13 „	Das Versuchsgefäss wurde nun in ein Bad von 31° übergeführt.			
300	32·16	24	3 „ 33 „	—	34·10	—	31°
1300	22·8	17	4 „ 36·2	63·2	31·42	58	31°
1304	22·8		5 „ 52[1]	139	28·62	61	31·2°
1308	22·6		7. Aug. 10 U. 42 Min.	1010[2]	19·00	18[2]	20°
			10 „ 47 „	1015[2]	18·85		

Die Versuchsbedingungen für Nr. 10 sind dieselben, wie für Nr. 9 (Parallelversuch).

Nr. 10.

Im Dunkelzimmer.

Zeit			in Minuten	Permanganat	$k \cdot 10^5$	Temperatur
6. Aug.	12 Uhr 51 Min.		—	38·25	—	21°
	2 „ 56 „		125	35·60	27	21°
	3 „ 13 „		Das Gefäss wurde in das Bad von 31° übergeführt.			
	3 „ 36 „		—	34·15	—	31°
	4 „ 40 „		64	31·48	57	31°
	5 „ 56 „	[3]	140	28·44	58	31·2°
7. Aug.	10 „ 56 „		1020[4]	19·2	17[4]	20°
	11 „ „		1024[4]	19·16		

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich ist, war der Temperatureinfluss der gewöhnliche. Bei Steigerung der Temperatur um 10° hat sich die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit, die Konstante k, ungefähr verdoppelt. Man bemerkt auch keine Nachwirkung der Temperaturerhöhung, so dass bei Temperaturrückgang die Konstante in den Versuchen Nr. 9 und 10 auf den Wert ($k = 18.10^{-5}$ und 17.10^{-5}) gesunken ist, welche im Versuche Nr. 8 gefunden worden war.

Nach Feststellung dieser Thatsachen musste man zusehen, ob die beschleunigende Ursache vielleicht in dem entstehenden Alkali liegt. Es ist aber schon von Bredig und Müller von Berneck[5]) die merk-

[1]) Um 5 Uhr 53 Minuten wurde das Gefäss in ein Bad von 20° gebracht.

[2]) Mit 5 Uhr 52 Minuten und 28·62 ccm als Anfangsbedingungen.

[3]) Um 5 Uhr 5 Minuten wurde das Gefäss in das Bad mit der Temperatur von 20° übergeführt.

[4]) 5 Uhr 56 Minuten und 28·44 ccm als Anfangsbedingungen.

[5]) Loc. cit.

würdige Thatsache beobachtet worden, dass grosse Alkalimengen sogar hemmend auf die H_2O_2-Zersetzung wirken können.

Die Konzentrationen der Salze waren bei den Versuchen Nr. 11 und 12 dieselben wie früher, dagegen war nur bei dem Versuche Nr. 11 die Alkalikonzentration die frühere, aber bei dem Versuche Nr. 12 gleich 0·33 normal, also beinahe 1000mal grösser. Temperatur 21°.

Im Dunkelzimmer.

Nr. 11.				Nr. 12.			
Im Dunkeln				Im Dunkeln			
Zeit	in Minuten	Permanganat	$k10^5$	Zeit		Permanganat	In einer Minute umgewandelte Menge
12 U. 47 M.		37·3	—	12 U. 51 M.	—	34·9	
3 „ 33·4 „	166·4	33·5	29	3 „ 40 „	169	34·8![3])	0·00[3])

Die Gefässe wurden jetzt in ein von der Sonne belichtetes[1]) Wasserbad, welches auf dem Institutsbalkon stand, gebracht.

4 U. 1·8 M.	—	28·1	—	4 Uhr 8 Min.		33·4	0·051
4 „ 17·4 „	15·6	23·5	520	4 „ 32 „		32·0	
4 „ 24 „	22·2	22·4	460	5 „ 8 „		28·6	0·100
4 „ 45 „	43·2	18·1	460	5 „ 55 „		23·6	0·110
5 „ 13 „[2])	71·2	11·0	600[2])	5 „ 57 „		23·4	0·110
5 „ 36·5 „	94·7	8·4	610				
5 „ 47·8 „	106	6·9	610				
5 „ 49·8 „	108	6·5	620				

Zu dem Versuche Nr. 12 ist noch zu bemerken, dass die Flüssigkeit beim Herausnehmen des Gefässes, wie schon in der Anmerkung erwähnt ist, ganz farblos war, was zeigt, dass beim Zusammengiessen die ganze Menge K_3FeCy_6 sich in K_4FeCy_6 umgewandelt hatte.

Schlussfolgerungen.

1. Die Lichtempfindlichkeit von K_3FeCy_6 und K_4FeCy_6 nimmt durch die Gegenwart von H_2O_2 zu.

2. Die (von Schöne u. a.) vermutete Lichtempfindlichkeit des Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff nimmt in Gegenwart von den lichtempfindlichen K_3FeCy_6 und K_4FeCy_6 sehr stark zu.

3. Es zeigt sich nur eine kurze Insolation nötig (vergl. die Versuche Nr. 3, 4, 5, 6, 7 und Nr. 11), um eine nachher auch im Dunkeln fortdauernde maximale Reaktionsbeschleunigung durch die Blutlaugensalze zu bekommen.

---

[1]) Der Himmel war teilweise mit weissen Wolken bedeckt, der Sonnenschein war also nicht immer vorhanden.

[2]) 5 Uhr 5 Minuten war wieder längerer Sonnenschein.

[3]) Die Flüssigkeit war ganz farblos.

4. Die „Ursache" dieser Reaktionsbeschleunigung muss in der Entstehung eines (vielleicht kolloidalen[1]) Katalysators aus K_4FeCy_6 und K_3FeCy_6 im Lichte gesucht werden, welcher auch beim nachherigen Verdunkeln noch wirksam fortbestehen bleibt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ostwald und meinem Freunde Dr. Bredig, welcher mir seinen Arbeitsraum für diese Versuche überliess, für ihr freundliches Interesse an denselben meinen herzlichsten Dank zu sagen.

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899).

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität, 11. August 1900.

Modell zur Ionenbewegung.

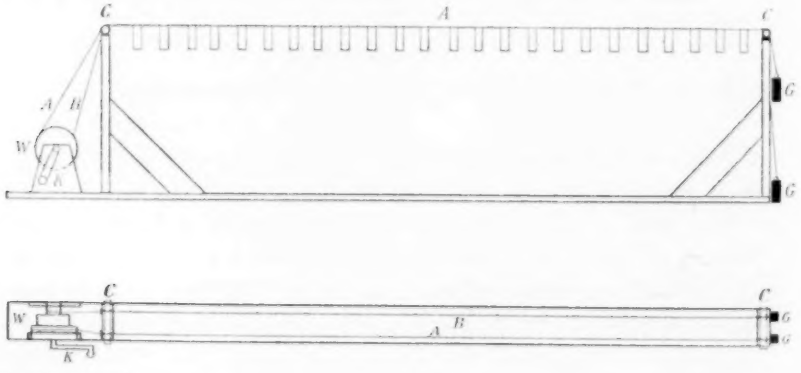
Von

W. Lash Miller und **Frank B. Kenrick.**

(Mit einer Figur im Text.)

In Anlass der Veröffentlichungen der Herren E. Müller[1]) und F. Kohlrausch[2]) über Vorrichtungen zur Veranschaulichung der Wanderung der Ionen möchten wir einen sehr einfachen Apparat, dessen wir uns seit zwei Jahren in den Vorlesungen über Elektrochemie bedient haben, kurz beschreiben.

An eine dreistufige Walze *W* (deren drei Durchmesser sich wie 1 : 2 : 3 verhalten) sind zwei Fäden *A* und *B* befestigt und, nach einigen Umwickelungen um dieselbe in entgegengesetzten Richtungen, mittels Gewichte *G G* über einen hölzernen Rahmen[3]) gespannt. Stückchen von Glasrohr *C* vermindern die Reibung, und kleine Nägel dienen als Führer. Beim Drehen der Kurbel *K* erhalten die Fäden Bewegungen in entgegengesetzten Richtungen mit Geschwindigkeiten, die sich je nach den benutzten Teilen der Walze wie 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 verhalten.



[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 589 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 559 (1900).

[3]) Die Dimensionen, 50 cm hoch, 200 cm lang, haben wir mit Rücksicht auf das hiesige Auditorium ziemlich gross gewählt. Die Fäden sind 5 cm voneinander entfernt.

Die Ionen sind durch 48 Streifen von Karton (2·5 × 10 cm) dargestellt, die scharf umgebogen und auf die Fäden aufgehängt werden. Die (weissen) Kartons, die auf dem den Zuhörern zugekehrten Fäden hängen, sind etwas kürzer abgeschnitten, um die hinteren (blauen) nicht zu verdecken. Mehrwertige Ionen können durch entsprechend breite Kartons vertreten werden. Tintenstriche auf dem Faden erleichtern die regelmässige Verteilung der Kartons.

So ausgerüstet, giebt das Modell ohne weiteres eine Erklärung von der getrennten Abscheidung der Ionen und von dem Unverändertbleiben der Lösung inmitten des Gefässes. Auch die Erörterung der Frage: „Was für Ionen sind in einer gegebenen Lösung anzunehmen", wird durch das Modell ausserordentlich vereinfacht. Vertauscht man einige von den weissen Kartons gegen rote oder grüne, so finden die fundamentalen Versuche von Davy[1]) und Grotthus[2]) und das Vorlesungsexperiment von Nernst[3]) ihre Abbildung.

Beim Berechnen der Überführungszahlen braucht man nur einen Zeiger (ein Stativ) vor das Modell zu stellen, um die vorbeiwandernden Ionen bequem zählen zu können. Die Vorteile des Modells bei der Erläuterung der komplizierten Hittorfschen Rechnungen können nur durch diejenigen hinreichend gewürdigt werden, die auch ohne Zuhilfenahme solcher Vorrichtungen Vorträge gehalten haben. Der Vorführende hat aber darauf zu achten, dass für jedes Verhältnis der Geschwindigkeiten eine ganz bestimmte Anzahl von Ionen in Freiheit gesetzt werden muss (z. B. für das Verhältnis 2 : 3 fünf oder zehn Ionen); sonst muss mit Bruchteilen von Ionen gerechnet werden.

Es sei noch hinzugefügt, dass die Geschwindigkeit der Fadenbewegung aus einer Leitfähigkeitsbestimmung[4]) von Salzsäure, wobei Säuretiter und Gefässdimensionen bekannt sind, berechnet werden kann.

Lässt man nun den Druck auf die Kurbel die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden — den elektrischen Druck — vorstellen, und deutet man ferner den Widerstand durch die Reibung zwischen den Kartons und dem angrenzenden Medium (als befänden sie sich in Sirup anstatt in Luft), so vermag der Apparat noch einige wichtige physikalische Eigenschaften des Stromes zu verbildlichen. Insbesondere wird das Ohmsche Gesetz zu einer Selbstverständlichkeit: verdoppeltem Druck entspricht verdoppelte Fadengeschwindigkeit und daher verdoppelte Zersetzung in gegebener Zeit, d. h. verdoppelte Stromintensität.

[1]) Ostwald, Elektrochemie 197. [2]) Ostwald, Elektrochemie 316.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 308 (1897).
[4]) Journ. of phys. Chem. **4**, 614 (1900).

Aber auch der Zusammenhang zwischen Strom und Gestalt des Gefässes wird von dem Modell vorausgesagt. Wird der Elektrodenabstand vergrössert (während die übrigen Dimensionen des Gefässes, der elektrische Druck und die Konzentration der Lösung unverändert bleiben), so wird eine proportionale Vergrösserung des Widerstandes durch die vermehrte Anzahl von Kartons bedingt; während eine Verdoppelung der Breite des Gefässes seine passende Darstellung findet, indem man sich zu dem vorhandenen Modell ein zweites parallel aufgestelltes hinzudenkt.

Endlich, was von pädagogischem Standpunkt als ein sehr grosser Vorteil anerkannt werden muss, kann auch dieses Modell, wie viele andere mechanische Theorien, seine Anhänger gelegentlich irre führen. Doppelte Konzentration der Lösung, bei gleichbleibenden Gefässdimensionen und gleichem, elektrischem Druck, bedeutet eine doppelte Anzahl von Kartons auf den Fäden, doppelte Reibung und halbe Geschwindigkeit; „der Theorie nach" soll daher der Strom von der Konzentration unabhängig sein, was mit der Erfahrung in Widerspruch steht. Es ist gewiss nicht ohne Wert, die Lernenden einsehen zu lassen, dass eine Theorie, die von so vielen Eigenschaften des Stromes eine befriedigende Erklärung darbietet, doch nicht unfehlbar ist. Versuche, die Analogie zu retten — z. B. indem man jeden Karton mit seinem eigenen Faden versieht —, bringen neue Übelstände mit sich; und obwohl sie das Modell wieder in gewissem Grade in Einklang mit der Wirklichkeit bringen, vernichten sie immerhin seine ursprüngliche Einfachheit. Auch diese Verhältnisse erinnern an die Geschichte anderer mechanischer Theorien.

The University of Toronto, Chemical Laboratory.
September 1900.

Über Spektrallampen. II[1]).

Von

Ernst Beckmann.

(Mitteilungen aus dem Laborat. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

Im Anschluss an die Beschreibung der in Fig. 7 nochmals abgebildeten einfachen Druckgasspektrallampe sind noch eine Anzahl Vorrichtungen zu erwähnen, welche zum Teil beim Gebrauch derselben Annehmlichkeiten bieten, zum Teil auch gestatten, das Anwendungsgebiet der Lampen beträchtlich zu erweitern.

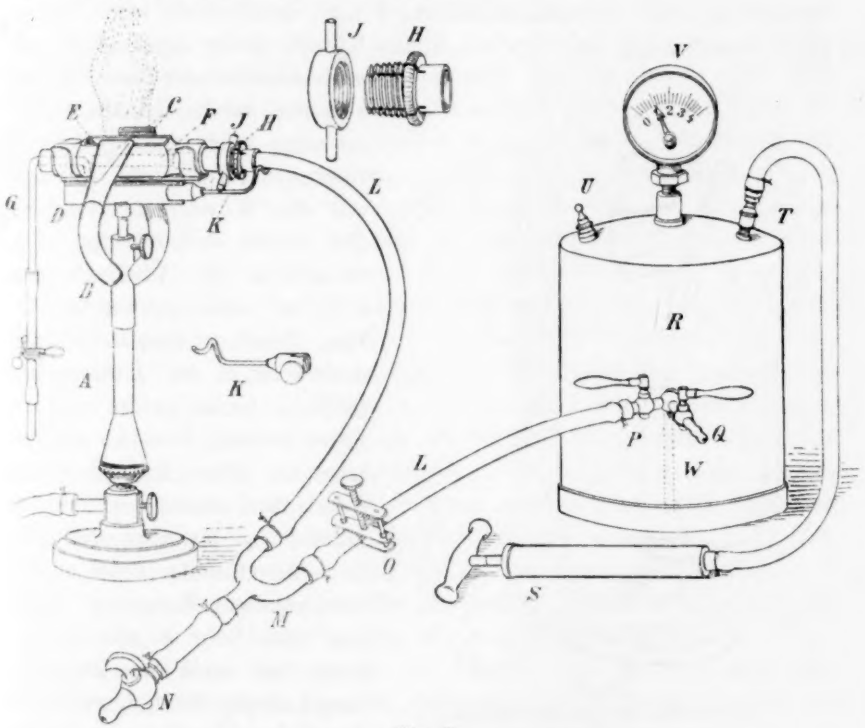


Fig. 7.

Einfache Spektrallampe mit Druckkessel. $^2/_9$ der wirklichen Grösse.

[1]) Fortsetzung von Mitteilung I in dieser Zeitschr. **34**, 593 (1900).

Zirkulationskühler.

Die Anwendung von Spektrallampen zu den analytischen Arbeiten des Laboratoriums liess es geboten erscheinen, das Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit nicht zu gross zu bemessen. Die gewöhnliche Porzellanküvette fasst ca. 15 ccm. Da aber zum völligen Ausnutzen der Zerstäubung die Lösung in die Nähe der Flamme gebracht werden muss, erwärmt sie sich bei längerer Dauer des Versuchs infolge der Flammenwirkung in unerwünschtem Masse. Sobald auf der Oberfläche Wasserdampfblasen von grösserer Ausdehnung entstehen, kann der Sprühnebel nicht mehr zur Flamme gelangen. Weiterhin führt die mit einer stärkeren Erwärmung verbundene Abdunstung von Wasser zu einer bisweilen unliebsamen Änderung der Konzentration der zu untersuchenden Lösung und einer Änderung des Flüssigkeitsniveaus in der Küvette. Alle dem kann man begegnen durch Verwendung der folgenden neuen Kühlvorrichtung, des Zirkulationskühlers, Fig. 8, welcher an jeder Lampe leicht anzubringen ist. Da die kleine Küvette nicht zweckmässig mit einer Aussen- oder Innenkühlung versehen werden konnte, wurde in einer auch andere Vorteile bietenden Weise die Kühlung von der Küvette fort verlegt. Der Inhalt der Küvette kann vermittelst des Überlaufrohres *a b* auf jedes gewünschte Niveau konstant eingestellt oder auch ganz in das darunter befindliche Sammelgefäss *c* abgelassen werden. Von hier aus gelangt die Flüssigkeit durch die Schlauchverbindung *e* in das Hubrohr *f* bis über die seitliche Ansatzstelle *g* des engen, starkwandigen Rohres *h*. Wird nun dem Rohr *h* vom Druckkessel her durch eine Zweigleitung Luft zugeführt, deren Druck durch einen Quetschhahn zweckmässig reduziert ist, so hebt dieselbe das über *g* stehende Wasser nach *i*, von wo es durch das Ablaufrohr *k* der Küvette wieder zufliesst. Die Luftmenge, welche der Zirkulationskühler beansprucht, ist ganz minimal.

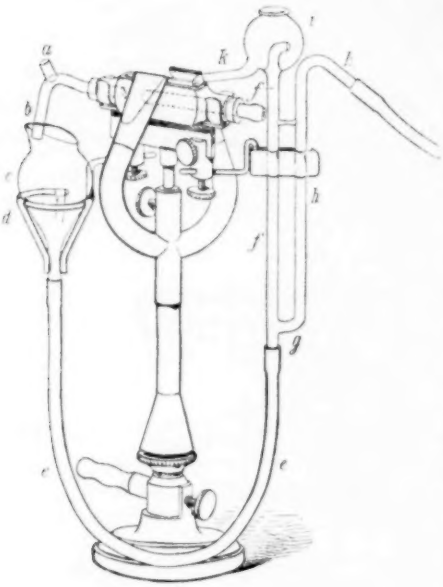


Fig. 8.
Spektrallampe mit Zirkulationskühler.
1/4 der wirklichen Grösse.

Für den Gebrauch möge auf einige Einzelheiten aufmerksam gemacht werden. Das Rohr *ab* ist in der Küvette mittels eines kurzen Schlauchstückes, welches bequeme Drehbarkeit des Überlaufrohres gestattet, zu befestigen; bei Verwendung eines konischen Gummistöpsels würde es sich zu leicht herausdrehen. Der an einer Seite höhere Rand des Gefässes *c* soll das Anlegen von *b* und ein Abfliessen ohne Verspritzen gestatten. Im Hubrohr *f* wird einem Verspritzen durch ein Umbiegen des Austrittsrohres vorgebeugt. Diese Anordnung bewirkt auch, dass die mit dem Wasser austretende Luft nicht mit in die Küvette gelangt, was eine Störung der Färbung zur Folge haben würde. Sollten bei fehlerhaft geblasenem Hubrohr Gasblasen mit in die Küvette geführt werden, so kann man denselben den Übertritt leicht verwehren, indem man vor das Ablaufrohr *k* ein Bäuschchen Glaswolle legt.

Die Zirkulation der Flüssigkeit erfolgt natürlich nur so lange, als ausser dem Inhalt der Küvette so viel Flüssigkeit vorhanden ist, dass deren Niveau über der Eintrittsstelle *g* der Druckluftleitung sich befindet. Dagegen darf die Flüssigkeitsmenge beliebig grösser sein. Man kann nicht nur in das Gefäss *c* mehr Flüssigkeit, sondern in die Schlauchleitung *e* ein beliebig grosses, geschlossenes, am besten mit Flüssigkeit ganz gefülltes Gefäss einschalten. Dadurch lässt es sich erreichen, dass nicht nur die in der Küvette stattfindende Erwärmung auf grössere Mengen Flüssigkeit übertragen und dadurch unschädlich gemacht wird, sondern dass in der Küvette durch Verdunsten stattfindende Konzentrationsänderungen sofort wieder ausgeglichen werden. Übrigens wird man nur für besondere Zwecke solche Zwischengefässe benötigen. Der Vorrat an Salzlösung im Gefäss *c* genügt selbst für vielstündige Beobachtung.

Da etwa ebensoviel Wasser abdunstet, als Lösung zerstäubt wird, nimmt die Konzentration natürlich mit der Zeit entsprechend zu. Unter Kontrolle mit einem später, Abhandlung III, Fig. 19 *p*, noch zu erwähnenden kleinen Schwimmkörper kann man übrigens durch Zugiessen von Wasser jederzeit leicht die frühere Konzentration wieder herstellen.

Die ständige Durchmischung der Lösung durch die Zirkulation ist nicht weniger vorteilhaft wie die gewöhnlich durch die den Apparat umgebende Luft in ausreichendem Masse bewirkte Kühlung. Die Temperatur darf ohne Nachteil für die Färbung auf 40—50° ansteigen. Durch Einfügen eines längeren Schlauches oder durch Kühlen des Schlauches oder Zwischengefässes lässt sich die Temperatur beliebig herabdrücken. Soll die Flüssigkeit aus irgend einem Grunde erwärmt werden, so braucht man den Gummischlauch, bezw. ein Metallzwischenstück nur auf höhere Temperatur zu bringen.

Nach Beendigung oder bei längerer Unterbrechung eines Versuches lässt sich durch Abwärtsdrehen des Schenkels *b* des Überlaufrohrs der Küvetteninhalt bequem in das Sammelgefäss *c* entleeren. Dadurch wird ein Eindringen der Lösung in den Zerstäuber und dessen Zuleitung vermieden. Wird alsdann die Verzweigung *a* des Überlaufrohrs nach abwärts gedreht und eventuell durch einen Gummischlauch verlängert, so kann man die Küvette in ein darunter stehendes Gefäss mit Wasser ausspülen, ohne dass die Lösung verdünnt wird.

Die oben ausgesprochenen Wünsche nach konstanter Temperatur, konstanter Konzentration und konstantem Niveau werden durch den Zirkulationskühler in bequemster Weise erfüllt. Derselbe dürfte sich allgemein für alle Fälle eignen, wo man in Apparaten, welche Abkühlen, bezw. Heizen selbst nicht gestatten, Flüssigkeiten von Temperaturen, die über- oder unterhalb der Umgebungstemperatur liegen, zur Anwendung bringen will, oder wo man auch nur eine ständige Bewegung und Durchmischung von Flüssigkeiten (z. B. von Salzlösungen bei der Elektrolyse) für angezeigt hält. Statt der Druckluft kann man auch andere Gase für die Zirkulation verwenden.

Auswaschflasche und Alkoholgefäss.

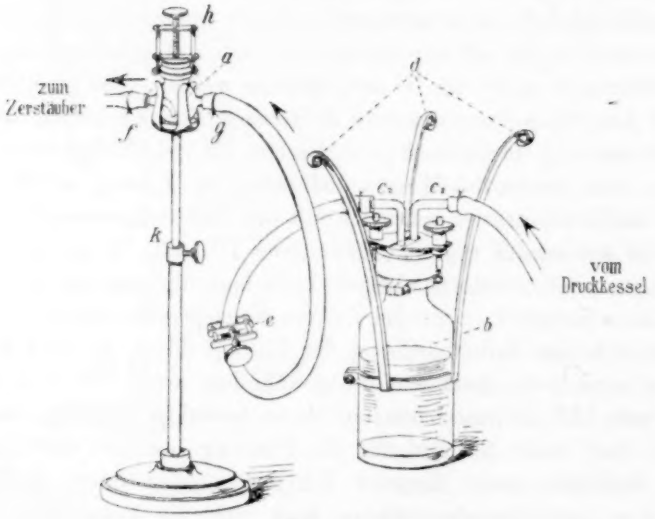


Fig. 9.

Auswaschflasche, *b*, und Alkoholgefäss, *a*. $^2/_9$ der wirklichen Grösse.

Die in Fig. 9 dargestellten Nebenapparate können dazu dienen, das Auswaschen des Zerstäubers, sowie die Einführung des Zerstäubungs-

erleichterers in das Zerstäubungsröhrchen ohne Änderung von Schlauchverbindungen zu bewirken. Die beiden Gefässe werden so verwendet, dass die Waschflasche *b* durch 35 cm Druckschlauch mit dem Hahn *P* des Druckkessels *R*, in Fig. 7, das Gefäss des Zerstäubungserleichterers *a* aber mit dem Zerstäubungsröhrchen *F*, in Fig. 7, durch ein kurzes Stück Druckschlauch von 5—6 cm verbunden wird. Gegenüber der Anordnung in Fig. 7 kommen das T-Rohr *M*, der Ebonithahn *N* und der Quetschhahn *O* in Wegfall, ebenso der Halter *K*.

Die Auswaschflasche *b* besteht aus starkem Glase und besitzt einen stark gekröpften Hals. In demselben sind vermittelst eines Kautschukstopfens die Knieröhren $c_1 c_2$ angebracht. Der eine Schenkel derselben schneidet mit dem unteren Ende des Stöpsels ab und ist hier etwas trichterförmig erweitert, der andere ist doppelt gewulstet zur Einfügung in die Druckleitung. Für das Festhalten des Kautschukstöpsels dient, wie Fig. 9 zeigt, ein bügelartiger Schraubenverschluss mit Ausschnitt für die Knieröhren. Beim Zurückdrehen der Schraubenmuttern hebt sich die Verschlussplatte vom Stöpsel ab, worauf sich der Verschluss zur Seite klappen lässt und damit den oberen Hals der Flasche ganz frei giebt. Ein um die Mitte der Flasche befestigtes Fussgestell *d* gestattet, ohne Lösung der Schlauchverbindungen, die Flasche umzukippen, wodurch der Hals nach abwärts gekehrt und mit Wasser gefüllt wird.

Das kleine rundliche Alkoholgefäss *a* ist starkwandig aus Glas geblasen und dreifach tubuliert. Seine beiden seitlichen Tuben gehen in doppelt gewulstete Röhrchen aus, welche in der Druckschlauchleitung mit Kupferdraht befestigt werden. An der dem Zerstäuber zugekehrten Seite ist der Tubus *f* bis auf den Boden des Alkoholgefässes geführt, um aus diesem Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen in den Zerstäuber übertreten lassen zu können. Der weite obere Tubus endigt in einen dicken Glaswulst mit einer Einschnürung worin vermittelst einer Drahtschlinge der Deckelverschluss *h* so befestigt wird, dass er bei zurückgedrehter Schraube sich zur Seite klappen lässt. Durch Eindrehen der Schraube wird eine dicke Gummischeibe gegen den Tubus gepresst. Der Deckelverschluss gestattet bequemer als der Ebonithahn *N*, Fig. 7, jederzeit beliebigen Druck aus dem Apparat zu entlassen, wodurch die Gasentwickelung vermindert oder auch die Flamme ganz entleuchtet werden kann. Auf seinem Stativ *k* wird das Alkoholgefäss durch Eindrücken zwischen den vier Endfedern befestigt. Eine zwischen den Federn liegende Gummischeibe schützt vor Beschädigung des Gefässbodens. Das Stativ dient auch statt *K*, Fig. 7, als Halter für den Zerstäuber und die Schlauchverbindung mit der Auswaschflasche.

Ebenso wie die Auswaschflasche ist auch das Alkoholgefäss während des Versuchs ohne Lösen einer Druckschlauchverbindung jederzeit leicht von aussen zugänglich. Durch Lüften des Verschlusses von *a* kann man noch bequemer als früher durch den Ebonithahn *N*, Fig. 7, Druck ablassen und die Flamme jederzeit alsbald entfärben.

Vermeiden von Metallteilen auf dem Wege von der Auswaschflasche zum Zerstäuber hat es ermöglicht, auch saure Flüssigkeiten zum Auswaschen und als Erleichterer zu verwenden.

Auswaschen.

Ist ein Versuch beendigt, und soll die Substanz aus dem Zerstäuber entfernt werden, so braucht man nur die zum Teil mit Wasser gefüllte Auswaschflasche *b* umzukippen und auf das Fussgestell *d* zu setzen. Dadurch wird die Kommunikation der Zuflussröhre c_1 und der Ableitungsröhre c_2 unterbrochen, das Gas steigt durch c_1 im Wasser auf und statt Gas wird nun Wasser durch c_2 in den damit verbundenen Teil des Apparates gepresst. Das Füllen des Apparates bis zum Gefäss *a* lässt sich momentan durch Lüften des Deckelverschlusses von *a* herbeiführen. Man braucht also nicht zu warten, bis der Gasdruck das Wasser bis zum Gefäss *a* verschoben hat. Der Weg von da bis zum Zerstäuber ist nur noch sehr kurz. Nachdem einige Küvetten Wasser abgelassen sind, wird die Auswaschflasche wieder aufrecht gestellt; der Apparat füllt sich wieder mit Luft, und man braucht nur das Wasserniveau der Küvette durch Ablassen zu regulieren und den Brenner anzuzünden, um sofort zu erkennen ob das Auswaschen vollendet ist.

Während des Auswaschens, also bei umgekippter Auswaschflasche, darf am Druckkessel keine Luft herausgelassen werden, sei es durch Öffnen des Hahnes *Q* oder des Sicherheitsventils *U*, Fig. 7, weil sonst Wasser in den Druckkessel tritt. Zur Wiederentfernung des Wassers wäre nach Aufrechtstellen der Waschflasche der freie Hahn *Q* des Druckkessels zu öffnen.

Nach dem Zerstäuber zu kann durch Lüften von *h* natürlich auch während des Auswaschens Druck abgelassen werden.

Einführen des Zerstäubungserleichterers.

Das Gefäss *a* ermöglicht, jederzeit mühelos den Erleichterer in das Zerstäubungsröhrchen zu bringen. Man braucht nur bei aufrecht stehender Auswaschflasche, und während der Apparat mit Druckluft gefüllt ist, den Quetschhahn *e* zu schliessen, den Verschluss von *a* zu öffnen und den Erleichterer einzufüllen. Nach Festschrauben des Deckelver-

schlusses von *a* und Wiederöffnen des Quetschhahns *e* tritt der Erleichterer alsbald in den Zerstäuber über. Will man nur dessen Wandung tränken und den Erleichterer nicht in die Küvette bringen, so wird die Küvette entleert und dem Erleichterer Luft nachgepresst, bis am Zerstäuber Gasentwickelung sichtbar wird. Durch Ablassen und einmaliges Ausspülen reinigt man leicht die Küvette. Nun wird die Substanzlösung eingefüllt und die Färbung geprüft. Meist schaden aber geringere Mengen des Erleichterers, wie Alkohol, nicht, und man kann ohne Entfernung der Lösung und ohne längere Unterbrechung des Versuchs (nach Schliessen des Quetschhahns *e*) kleine Mengen Alkohol etc. in das Gefäss *a* bringen und in den Zerstäuber übertreten lassen. Die Wirkung wird sich natürlich erst dann zeigen, wenn die in das Röhrchen übertretende Flüssigkeit wieder durch Gas verdrängt ist. Auf diese Weise kann nachlassende Gasentwickelung jeden Augenblick wieder angeregt werden. Grössere Mengen brennbaren Erleichterers würden die Flüssigkeit in der Küvette entzündlich machen, und dann wäre der Versuch unterbrochen, bis der Erleichterer abgebrannt und die Flüssigkeit wieder abgekühlt ist. Man beachte, dass auch Flüssigkeiten, welche relativ wenig Alkohol etc. enthalten und direkt nicht brennbar sind, beim Erwärmen infolge Fraktionierens entzündbare Dämpfe geben können. Wenn als Erleichterer wässeriger Alkohol Verwendung findet (siehe Schluss der Abhandlung I[1]), so kann derselbe, falls nicht Abscheidungen beim Vermischen mit der Substanzlösung befürchtet zu werden brauchen, auch zum Auswaschen des Zerstäubers dienen, so dass dann ein besonderes Gefäss für den Zerstäubungserleichterer nicht notwendig ist. Natürlich muss auch hier dafür gesorgt werden, dass nach dem Auswaschen der Erleichterer durch Luft in die Küvette hinübergepresst und aus dieser abgelassen wird, bevor man dieselbe mit Substanzlösung beschickt.

Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen.

Ist man in der Menge der Substanzlösungen beschränkt, so kann gleichwohl die ca. 15 ccm fassende Porzellanküvette *E* (Fig. 7), welche in Fig 10 e_1 im Längsschnitt mit Zerstäuber abgebildet ist, benutzt werden, wenn durch Hineinbringen von festem, nicht angreifbarem Füllmaterial, wie grobgestossenen Quarz, Platinschnitzeln, der grössere Teil des Röhrchens von Flüssigkeit bedeckt wird.

Übrigens sind auch kleinere Küvetten von 7 ccm Inhalt und entsprechend kleinen Zerstäubungsröhrchen und Trägern (Fig. 10 e_2 *d*) her-

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 611 (1900).

gestellt worden. Zur Not lässt sich das Zerstäubungsröhrchen für ganz kleine Flüssigkeitsmengen so verwenden, dass man es mit der Lösung benetzt und unter Einpressen von Luft unter eine Bunsenflamme hält.

Besser eignen sich für ganz kleine Flüssigkeitsmengen sogenannte „Zerstäubungskästchen“ (Fig. 11 *e*). Dieselben bestehen aus porösem Porzellan und haben einen Zwischenboden, unter welchen die komprimierte Luft durch einen Tubus geführt wird. Da sowohl der Tubus sowie die äussere Wandung des Kästchens durch die Glasur nach aussen abgedichtet sind, kann das Gas nur durch die Innenfläche austreten und zerstäubt dadurch die in die schalenförmige Vertiefung gebrachte

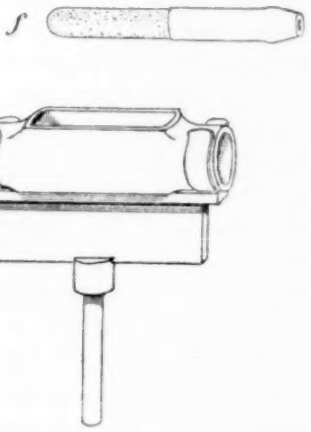


Fig. 10.
Küvetten für Doppelflammen mit Zerstäubern.
1/2 der wirklichen Grösse.

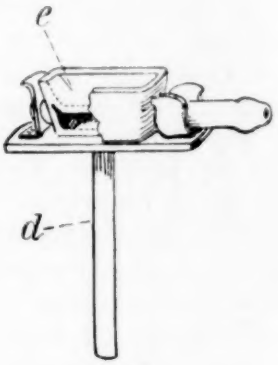


Fig. 11.
Zerstäubungskästchen.
1/2 der wirklichen Grösse.

Flüssigkeit. Auf besonderem Träger *d* befestigt, lassen sich dieselben ebenso bequem wie die beschriebene Porzellanküvette unter der Doppelflamme anbringen. Erst neuerdings ist es technisch möglich geworden, die poröse Wandung des Zerstäubungskästchens an allen Stellen gleichmässig porös zu machen; der Grad der Durchlässigkeit lässt sich bei der Fabrikation schwieriger als bei den Röhrchen einhalten, und man wird erst durch den Versuch den für jedes Kästchen geeignetsten Druck feststellen müssen.

Gewöhnlich ist es vorteilhaft, das Kästchen mit einem Zerstäubungserleichterer (Alkohol) zu tränken und nur den Boden mit Flüssigkeit

zu bedecken. Sollte die Neigung zur Bildung grösserer Blasen hervortreten, so begegnet man dieser am einfachsten durch Einlegen von einem oder zwei geköpften Streichhölzchen, so dass sie nach der Längsseite des Kästchens mit einem Ende in die Flüssigkeit tauchen, während das andere auf dem Rande des Kästchens aufliegt. Hier ist natürlich besonders darauf zu achten, eine zu starke Erhitzung von der Flamme her zu vermeiden, wodurch Bildung von Dampfblasen und völliges Eintrocknen herbeigeführt werden müssen. Zum Auswaschen entfernt man das Kästchen vom Brenner und setzt ein Gefäss darunter, welches das abtropfende Wasser aufnimmt.

Verschiedene Druckvorrichtungen.

a. Druckkessel und Druckflaschen.

Will man grösseren Vorrat an Druckgas zur Hand haben, so lässt sich natürlich dies einfach dadurch erreichen, dass man dem Druckkessel grössere Dimensionen giebt. Bis jetzt werden aber nur kleine Zinkblechkessel von 11 cm Durchmesser und 13 cm Höhe, bezw. 14 cm Durchmesser und 17 cm Höhe, Fig. 7, angefertigt. Ein grosser Kessel ist einmal nicht so widerstandsfähig und verlangt sodann unnötig vieles Pumpen, wenn, wie gewöhnlich, nur wenig Luft von höherem Druck gebraucht wird.

Viel vorteilhafter ist es, an einen der kleinen Druckkessel von einem seitlichen Rohrstutzen aus weitere einfache kleine Kessel (Figur 12) ohne Ventil mit Gummiverbindung anzuschliessen. Dadurch ist es möglich, das Volumen ohne Verringerung der Sicherheit beliebig zu vermehren und je nach Belieben, durch Absperren mit Quetschhähnen, einen, zwei oder mehrere Kessel vollzupumpen.

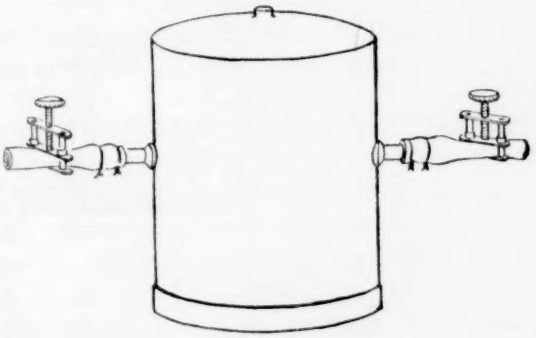


Fig. 12.
Ergänzungsdruckkessel.
2/9 der wirklichen Grösse.

Statt der Kessel werden auch als Druckgefässe Champagnerflaschen verwendet, welche zweckmässig, wie Fig. 13 zeigt, in einen hölzernen Tragkasten gestellt und zu einer Batterie vereinigt werden.

In der Flasche a_1 ist mittels eines Gummistöpsels ein das Manometer b tragendes Messingrohr befestigt, dessen vorderer Ansatzstutzen zum Ventil c und der Handluftpumpe f führt. Ein hinterer Ansatzstutzen d ermöglicht die Druckschlauchverbindung mit Flasche a_2 durch ein T förmiges Glasrohr, von welchem aus andererseits die Verbindung mit den Flaschen a_3 und a_4 durch Druckschlauch und Glasröhren hergestellt wird. Die Entnahme der Druckluft für den Zerstäuber geschieht nicht von der Flasche a_1 aus, weil etwa zurücktretende Flüssigkeit für das Manometer nachteilig werden könnte, sondern von der Flasche a_2 aus durch das zum Boden geführte Rohr e, welches auch die Entfernung von Flüssigkeit nach aussen leicht gestattet, Flasche a_1 und a_2 müssen jedesmal zusammen mit Druckluft gefüllt werden, während es freisteht, die folgenden Flaschen hinzuzunehmen oder durch Quetschhähne abzusperren.

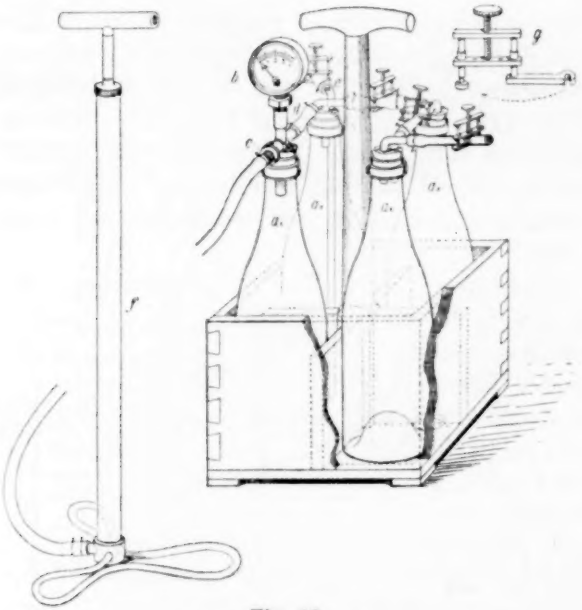


Fig. 13.
Flaschenbatterie mit Luftpumpe.
1/8 der wirklichen Grösse. $a-f = 1/8$, $g = 1/4$ der wirklichen Grösse.

Das frei ausgehende Knierohr a_4 kann dazu dienen, eine Ergänzungsbatterie ohne Manometer, Ventil und Auslassrohr, wie in Fig. 14 abgebildet, anzuschliessen.

Für Druckschlauch sind die gewöhnlichen Schraubenquetschhähne meist zu schwach. Besonders ist hier auf grosse Schraubenköpfe und

darauf zu achten, dass der unter dem Schlauch liegende Riegel, wenn er zum bequemen Abnehmen für seitliches Abschieben eingerichtet ist, sich nicht von selbst löst (Fig. 13 *g*).

In der Fig. 13 ist eine billige bequeme Luftpumpe *f* abgebildet; sie fällt, auf den Boden gesetzt, nicht um und lässt sich durch Aufsetzen des Fusses auf den mittleren Drahtbügel genügend festhalten.

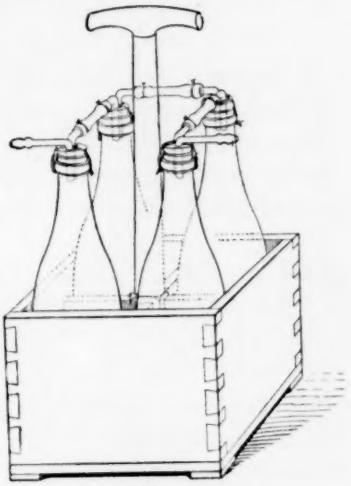


Fig. 14.
Ergänzungsflaschenbatterie.

b. Bomben.

Sehr bequem ist das Arbeiten mit Sauerstoff- oder Kohlensäurebomben, welche mit Druckreduzierventilen versehen sind. Diese müssen gestatten, jeden Überdruck von Null bis zwei Atmosph. bequem und konstant einzustellen.

Bei der relativ geringen Menge Druckgas, welche beim Verstäuben verwendet wird und in die Flamme gelangt, ist es, wie schon früher erwähnt, nicht von erheblichem Belang, mit welchem der gewöhnlichen Gase man arbeitet.

Sollen von einer Bombe mehrere Zerstäuber gespeist werden, welche von einer Zuleitungsröhre nacheinander abgezweigt sind, so verabsäume man nicht, die Zuleitung entsprechend weiter zu nehmen.

c. Wasserstrahlsaug- und -druckpumpe mit selbstthätigem Druckregulierventil.

Die gewöhnlichen Wasserstrahlgebläse des Handels geben nur Drucke bis zu 0·3 Atm. Durch geeignete Verringerung der Luftzuführung kann man aber zu viel höheren Drucken gelangen. Bei der Leipziger Wasserleitung, welche einen Druck von etwa 2·5 Atm. hat[1]), liessen sich Drucke bis zu nahe 2 Atm. erzielen. Soll dieselbe Pumpe als Saugpumpe benutzt werden, so ist es notwendig, die Dimensionen für das stärkere Luftansaugen etwas grösser zu wählen. Es wurden mit derselben Pumpe Über- und Unterdrucke von 700 mm leicht erreicht. Praktisch verwendbar wird der Apparat aber erst, indem man

[1]) An anderen Orten hat man vielfach weit höhere Wasserleitungsdrucke zur Verfügung, welche, um Gummi- und Glasteile nicht zu gefährden, eventuell sogar zu reduzieren sein dürften.

ihn von den Druckschwankungen der Wasserleitung und den Druckänderungen, welche bei teilweisem oder vollem Öffnen des Hahnes eintreten, unabhängig macht. Dies geschieht durch ein besonders konstruiertes Regulierventil, welches an die Stelle des seitherigen Regulierhahnes tritt. In der Fig. 15 stellt *A* den Glaskörper der Luftpumpe, *g* die Öffnung für Saugluft, *h* diejenige für Druckluft, *i* den Luftabscheider, *B*, bezw. *C* das Ventil dar.

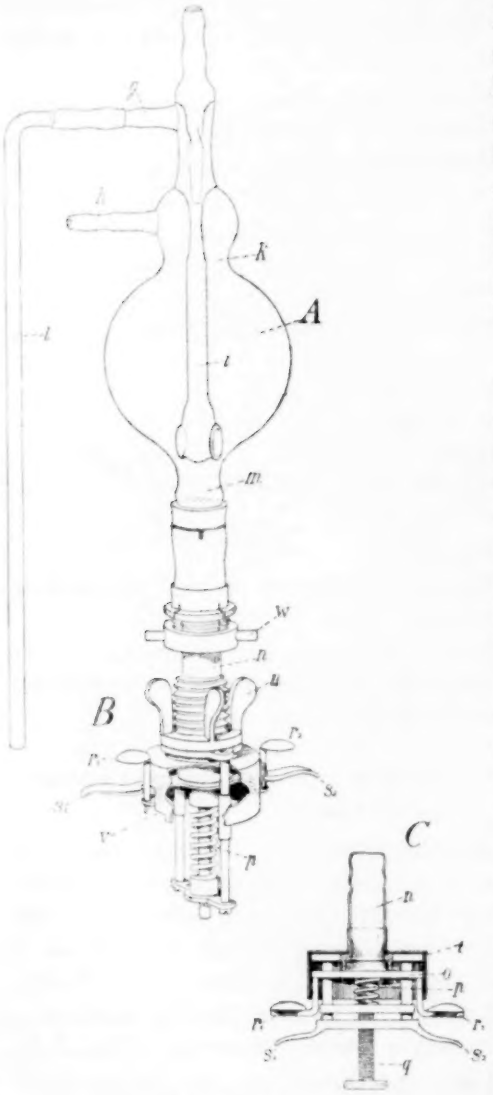


Fig. 15.
Wasserstrahlsaug- und -druckpumpe mit selbstthätigem Druckregulierventil. 1/3 der wirklichen Grösse.

Die Einschnürung *k* soll verhindern, dass Wasser in die Druckluftleitung hineingespritzt wird. Der Luftabscheider *i* ist bis zum Grund des Glasgefässes geführt, damit beim Abdrehen der Wasserleitung das im Gefässe vorhandene Wasser durch die Öffnung *g* und durch das angesetzte Knierohr *l* ziemlich vollständig entleert wird. Um alles Wasser zu entfernen, wird das Abflussrohr *m* in noch zu erwähnender Weise geöffnet. Das Abflussrohr *m* ist so weit gewählt, dass bei der Verwendung des Apparates als Saugpumpe Wasser und Luft, bei vollständig geöffnetem Ventil, ungehindert abfliessen können.

Das Ventil besteht im wesentlichen aus einer Platte, welche an den Wasserablauf durch eine Feder angepresst wird. Tritt Wasser in den Sammelbehälter der Pumpe ein, so wird die

Luft des Behälters komprimiert, das Wasser wird aber nur so lange zurückgehalten, als die Feder genügenden Gegendruck leistet. Jede Steigerung des Druckes bringt das Wasser zum Abfliessen, und zwar in um so höherem Masse, je stärker durch den höheren Druck die Feder zusammengepresst und damit das Ventil geöffnet wird. Durch eine Schraube kann die Spannung der Feder und somit der Anfangsdruck für das Ausströmen beliebig verändert werden. Dagegen ist der sich einstellende Druck von Druckänderungen in der Wasserleitung unabhängig; schon bei geringer Öffnung der Wasserleitung stellt der betreffende Druck sich ein und bleibt konstant, selbst wenn die Wasserleitung ganz geöffnet wird.

Eine einfache Ausführung des Ventils in Aluminium ist im Längsschnitt, Fig. 15 *C*, dargestellt. Das Wasser fliesst durch das Rohr *n* gegen die Platte *o*, welche durch die Feder *p* vermittelst der Stellschraube *q* gegen die Ausflussöffnung gepresst wird. Die Druckknöpfe r_1 und r_2 und Gegendruckgriffe s_1 und s_2 ermöglichen, die Ausflussöffnung vorübergehend ganz zu öffnen. Das aus der Ausströmungsöffnung nach den Seiten gespritzte Wasser wird durch die lose aufgeschobene Kappe *t* gezwungen, nach unten abzufliessen.

Um zu vermeiden, dass beim Regulieren des Federdruckes mit der Schraube *q* die Hand von dem abfliessenden Wasser bespült wird, ist noch die in Fig. 15 *B* dargestellte Form in Aluminium ausgeführt worden. Die Anspannung der Feder geschieht durch Drehung der Schraubenmutter *u* in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise. Durch Gegeneinanderpressen der Druckknöpfe r_1 r_2 und der Gegendruckgriffe s_1 s_2 kann das Ventil ganz geöffnet werden. Eine seitliche Drehung der nach abwärts geführten Druckknöpfe gestattet auch, die seitlichen Ansätze der Ventilplatte unter den Ausschnitt *v* zu schieben, wodurch das Ventil dauernd geöffnet und die Pumpe zum Absaugen verwendbar wird. Übrigens ist es auch leicht, zur Freilegung der Ausflussöffnung der Pumpe das ganze Ventil durch Lösen der Überfangschraube *w* zu entfernen.

Der Wert dieser Vorrichtung liegt darin, dass sie von den anderen oben beschriebenen Druckvorrichtungen ganz unabhängig macht, und überall wo Wasserleitung mit genügendem Druck zur Verfügung steht, einen nie versiegenden konstanten Druck für die Zerstäubung zur Verfügung stellt. Nur wird es notwendig sein, bei relativ geringem Druck der Wasserleitung für Starkdruckröhrchen den Druck durch einen Zerstäubungserleichterer, Alkohol, bezw. Alkoholwassermischungen, entsprechend zu reduzieren. Hat man den Druck bei einer bestimmten

Durchlässigkeit des Röhrchens am Ventil eingestellt, so braucht nur die Wasserleitung weit genug geöffnet zu werden, damit der Zerstäuber sofort in normale Thätigkeit tritt.

Werden die Versuche mit der einfachen Spektrallampe, Fig. 7, angestellt, so ersetzt die Pumpvorrichtung sowohl den Druckkessel *R* als auch die Zuleitung zur Luftpumpe *M*, *N*. Man verbindet das Zerstäubungsröhrchen, je nachdem zerstäubt oder ausgewaschen werden soll, direkt mit der Drucköffnung *h*, bezw. der Saugöffnung *g* der Pumpe. Zur feineren Regulierung des Luftdruckes wird vor dem Zerstäuber wie früher ein Schraubenquetschhahn *O* angebracht.

Natürlich ist es auch gestattet, die beschriebene Pumpe nur an Stelle des Druckkessels treten zu lassen. Das frühere Arrangement, Fig. 7, bleibt dann im übrigen unverändert, und für das Auswaschen wird der Hahn *N* mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlsaugpumpe verbunden.

Die Lampe der Fig. 7 wird eventuell durch die in Fig. 8 ausgebildete mit Zirkulationskühler ersetzt, für den die Druckluft vermittelst T-Rohr leicht aus der Hauptleitung entnommen werden kann.

Bei Einschaltung von Auswaschflasche und Alkoholgefäss zwischen Druckpumpe und Zerstäuber wird auch zum Auswaschen nur die Druckwirkung der Pumpe beansprucht.

Verschiedene Arten der Flamme.

Wie schon erwähnt, bieten bei den Beobachtungen der Spektralerscheinungen in der Leuchtgasflamme die grünen und blauen Kohlenstofflinien leicht Anlass zu Täuschungen. Zur Übung ist es zweckmässig, bei vermehrtem Luftzutritt die entstehenden blauen Flammenkegel an der Brenneröffnung zu beobachten und sich das Kohlenstoffspektrum einzuprägen.

Auch für Spiritusglühlicht und ähnliche Lichtarten, zu deren Erzeugung Kohlenstoffverbindungen dienen, gilt das Gesagte.

Ganz reine Erscheinungen erhält man durch Anwendung von **Wasserstoff**. Um dieses Gas verwenden zu können, sind die Spektrallampen auf einem Teclubrenner montiert worden. Während ein gewöhnlicher Bunsenbrenner bei Zuführung von Wasserstoff leicht zu Explosionen führt, ist das beim Teclubrenner nicht der Fall, wenn die Luftzuführung unten am Brenner ganz zugeschraubt wird. Der Wasserstoff ist in Bomben käuflich zu haben, nur halb so teuer als Sauerstoff und insbesondere, wenn man die Flamme nicht zn hoch brennen lässt, auch für die allgemeine Verwendung nicht zu kostspielig. Man lässt das Gas

von der Bombe aus ein Reduzierventil passieren und leitet es dann direkt dem Brenner zu. In neuerer Zeit ist es vorgekommen, dass Bomben, welche mit „Wasserstoff" signiert waren, thatsächlich Leuchtgas enthielten; man prüfe deshalb den Inhalt einer jeden Bombe, indem man etwas Gas ausströmen lässt, durch den Geruch. Wasserstoffgas riecht nicht, während Leuchtgas den bekannten Geruch besitzt. In gleichem Masse orientiert eine Brennprobe; technisch reiner Wasserstoff brennt farblos, Leuchtgas leuchtend. Reines Wassergas wird sich erst durch das Kohlenstoffspektrum verraten.

Apparat für elektrolytische Zerstäubung.

Soll statt Druckluft für die Flammenfärbung elektrolytische Gaszerstäubung verwendet werden, so braucht nur aus der Porzellanküvette, e_1 oder e_2, Fig. 10, das Zerstäubungsröhrchen entfernt und dafür ein

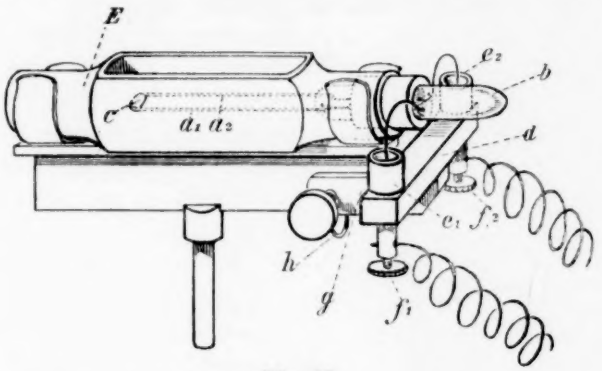


Fig. 16.

Vorrichtung für elektrolytische Zerstäubung.

1/2 der wirklichen Grösse.

Elektrodenpaar, a_1 und a_2 Fig. 16, eingesetzt zu werden, welches zweckmässig in ein Glasrohr b von der Dicke des Zerstäubers eingeschmolzen ist. Die Elektroden bestehen gewöhnlich aus Platindraht oder -blech und sind an ihrem freien Ende durch Schmelzglas c voneinander isoliert. Statt die Elektroden direkt mit den Zuführungsdrähten zu verbinden, hat es sich als zweckmässig erwiesen, insbesondere mit Rücksicht auf die versprühende Salzlösung, den Kontakt durch Quecksilber herzustellen. Der Ebonitträger d der beiden Ebonitquecksilbernäpfchen $e_1 e_2$ und der Klemmschrauben $f_1 f_2$ sitzt auf einem metallenen Gabelstück g, welches an den Träger einer jeden Spektrallampe angeschraubt werden kann. Ein bügelförmiger Draht h soll verhindern, dass die

Vorrichtung, nach dem Abnehmen auf den Tisch gestellt, Quecksilber ausfliessen lässt. Als Stromquelle können alle zur Elektroanalyse dienenden Vorrichtungen verwendet werden. Die Gasentwickelung darf auch hier nicht zu lebhaft sein, damit nicht auftretender Schaum die Zerstäubung beeinträchtigt.

Um die Ablösung der Gasblasen von den Platinelektroden zu erleichtern und einen feineren Sprühnebel zu erzielen, sind bei manchen Versuchen die Elektroden elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen und den Lösungen kleine Mengen der früheren Zerstäubungserleichterer, wie wasserlösliche Alkohole, oder organische Säuren, zugesetzt worden, doch kann vielfach von diesen Hilfsmitteln abgesehen werden. Das wirksamste Mittel zur Vermehrung der Gasentwickelung ist eine Steigerung der Leitfähigkeit durch anorganische Säuren.

Die durch Patente geschützten Apparate werden angefertigt und geliefert von der Firma: Franz Hugershoff, Leipzig.

(Schluss folgt.)

Dampfdrucke binärer und ternärer Gemische[1]).

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 6 Figuren im Text.)

I. Der Apparat.

Bei der Bestimmung der Dampfdrucke und der Zusammensetzung des Dampfes giebt es Schwierigkeiten verschiedener Art zu überwinden. Erstens muss man ein regelmässiges Sieden und damit eine konstante Einstellung der Temperatur erhalten und zweitens, wenn man zwei oder drei flüssige Schichten hat, muss man nicht allein Gleichgewicht zwischen diesen erhalten, sondern sie müssen auch während der Bestimmung im Gleichgewicht bleiben.

Von den verschiedenen von mir gebrauchten Apparaten werde ich einen einzigen beschreiben.

Die Lösung, deren Dampfdruck bestimmt werden sollte, wurde in den Kolben *A* gebracht, welcher zum Teil mit Füllmaterial beschickt ist, nämlich Glasperlen, Granaten, scharfkantige Platinschnitzel und Bimsstein. Der Rückflusskühler *K* mündet in die Flüssigkeit und hat ein Dampfloch, das als Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt. Der Kolben *A* steht durch den Kühler *K* mit einem Raum von ungefähr 20 Litern in Verbindung, in welchem mit Hilfe einer Luftpumpe der Druck willkürlich geändert werden kann. Um die Dampfspannung bei einer Temperatur zu bestimmen, wurde die Temperatur des Wasser-

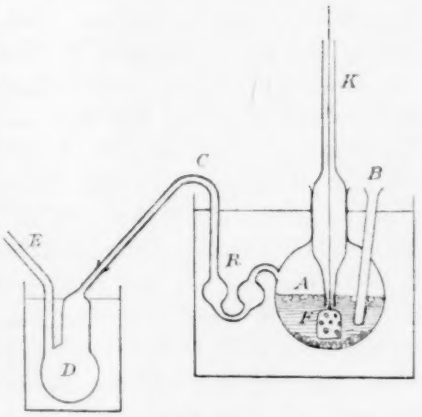


Fig. 1.

[1]) Eine kurze Zusammenstellung ist in der Sitzung der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam vom 21. April 1900 mitgeteilt worden.

bades einzelne Grade oberhalb der gewünschten Temperatur gebracht und der Druck in dem Raume so lange herabgesetzt, bis die Flüssigkeit in A in ein lebhaftes Sieden gekommen war; die Siedetemperaturen wurden dann auf dem im Tubulus B befestigten Thermometer abgelesen. Wie aus verschiedenen Versuchen erfolgte, ist es sehr schwer, besonders wenn man zwei flüssige Schichten hat, diese im Gleichgewicht zu halten, da das Gleichgewicht durch die im Kühler aufsteigenden Dämpfe und die zurückfliessende Flüssigkeit fortwährend geändert wird. Bei einigen Mischungen genügt jedoch das durch das Füllmaterial hervorgerufene lebhafte Sieden, um die beiden Schichten durcheinander zu mischen. Wenn das Rohr R und das Kölbchen D nicht gebraucht wurden (dies wird nur, wie wir weiter sehen werden, gebraucht, wenn die Zusammensetzung des Dampfes bestimmt wird), kann man auch noch Kolben und Kühler festnehmen und die beiden Schichten kräftig durcheinander schütteln. Um jedoch auch in anderen Fällen ein fortwährend kräftiges Mischen der beiden Schichten zu erhalten, habe ich einen Rührer F angebracht; nach Überwindung vieler Schwierigkeiten gelang mir dies auf folgende Weise. Oben auf dem Kühler befindet sich eine gläserne Glocke, welche ebenfalls mit dem grossen luftleeren Raum in Verbindung steht. In dieser Glocke ist ein kleiner Elektromotor so befestigt, dass die Axe eine vertikale Lage hat. Auf dieser Axe ist ein langer gläserner Stab montiert; diese geht durch den Kühler und kommt unten im Kolben heraus, wo er den Rührer F trägt. Ein elektrischer Strom einiger Flaschenelemente versetzt den Motor in eine schnelle Drehung und also auch den Rührer, so dass die beiden Schichten und die aus dem Kühler zurückfliessende Flüssigkeit fortwährend durcheinander gemischt werden. Die Zusammensetzung des Dampfes wurde auf folgende Weise bestimmt. Das Rohr R ist durch einen Schliff mit dem Kölbchen D verbunden und steht durch das Rohr E in Verbindung mit dem grossen Raume, mit welchem Kolben A auch in Verbindung steht. Die Dämpfe, welche sich in A bilden, können jedoch nicht nach D kommen, da das Rohr R durch ein wenig Quecksilber abgeschlossen ist; das Kölbchen D kann jedoch auch in Verbindung gebracht werden mit einem anderen Raum, in welchem der Druck ein wenig niedriger ist als im grossen. Ist dies der Fall, so streichen die Dämpfe, welche sich in A entwickeln, durch das Quecksilber in Rohr R und kommen in D, wo sie kondensiert werden, da D in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz oder Chlorcalcium gestellt ist. Die Dämpfe A destillieren also durch Rohr R nach dem Kölbchen D; will man die Destillation unterbrechen, so setzt man D

mit dem grossen Raum in Verbindung; will man aufs neue anfangen, so setzt man *D* wieder in Verbindung mit dem anderen Raum. In so weit das Rohr *R* sich innerhalb des Wasserbades befindet, kann darin keine Kondensierung der Dämpfe stattfinden, da die Temperatur des Bades immer höher ist als die der siedenden Flüssigkeit. Ausserhalb des Bades, z. B. in *C*, ist dies jedoch wohl der Fall, und man muss diesen Teil also erwärmen. Nachdem in *D* eine genügende Menge Dampf kondensiert war, wurde *D* herabgenommen und die Flüssigkeit analysiert. Im System Wasser — Phenol wurde das Phenol durch Titrieren nach Koppeschaar bestimmt; im System Wasser—Anilin habe ich dieselbe Methode angewendet. Wie aus einigen Versuchsanalysen erfolgte, erhielt ich 99—100% der angewandten Menge Anilin. Wie aus einigen Versuchen hervorging, sind die Bestimmungen der Dampfspannung nicht ganz genau, und können die Fehler einige Millimeter betragen; wenn ich z. B. die Dampfspannung eines Dreiphasensystems einige Male bei derselben Temperatur bestimmte, so waren die verschiedenen Resultate einige Millimeter voneinander verschieden.

II. Wasser und Phenol.

a. Das Dreiphasensystem.

Im System Wasser—Phenol können zwischen der Übergangstemperatur $+ 1{\cdot}5^0$ und der kritischen Mischungstemperatur $+ 68^0$ drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein, nämlich zwei flüssige Schichten und Dampf. Die Zusammensetzung der flüssigen Schichten, welche miteinander im Gleichgewicht sein können, ist schon öfters bestimmt worden, z. B. durch Alexejeff[1]) und V. Rothmund[2]); ich habe jetzt auch die Zusammensetzung der Dampfphase untersucht. In folgender Tabelle ist unter *T* die Temperatur angegeben; unter *P* die Dampfdruckspannung des Dreiphasensystems, unter L_1, L_2 und L_d die Zusammensetzung der drei Phasen, nämlich unter L_1 und L_2 diejenige der beiden flüssigen Schichten und L_d die des Dampfes. Die Zusammensetzung ist angegeben in Gewichtsprozenten Phenol.

Tabelle 1.

T	*P*	L_1	L_2	L_d
29·8°	29 mm	8%	70%	5·96% Phenol
38·2°	48	9·5	67	6·98
42·4°	62	10	66	6·91

[1]) Wied. Ann. **28**, 305.
[2]) Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898).

T	P	L_1	L_2	L
50·3°	94	12	63	7·28
56·5°	126	14·5	60	7·83
60·1°	150	17	57	8·06
64·4°	182	22·5	48	8·66

In Fig. 2 ist die Zusammensetzung der drei Phasen schematisch angegeben; auf die horizontale Axe ist die Temperatur, auf die vertikale der Phenolgehalt eingetragen. Die Kurven L_1 und L_2 geben die beiden flüssigen Schichten an, Kurve L_d den Dampf. Wie aus der Figur zu sehen, nähern bei Temperaturerhöhung die beiden flüssigen Schichten ihre Zusammensetzung mehr und mehr und werden bei der kritischen Mischungstemperatur + 68° identisch; die kritische Phase hat einen Phenolgehalt von + 34%. Die Kurve L_d, welche die Zusammensetzung der Dampfphasen angiebt, welche mit den beiden flüssigen Schichten im Gleichgewicht sein können, liegt ganz unterhalb der Kurve L_1, so dass, wie auch aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, der Dampf noch weniger Phenol enthält als die wässerige Schicht. Betrachten wir jetzt bei konstanter Temperatur, z. B. bei 56·5°, die Destillation der zwei von Wasser und Phenol gebildeten Schichten. Nach voriger Tabelle wird eine dieser Schichten 14·5% Phenol, die andere 60% Phenol enthalten, während der Dampf nur 7·83% Phenol enthält. Während der Destillation bleibt, solange noch die zwei flüssigen Schichten vorhanden sind, die Dampfspannung konstant auf 126 mm, und der destillierende Dampf hat ebenso eine konstante Zusammensetzung 7·83% Phenol. Es geht also, solange die zwei Schichten noch vorhanden sind, ein Dampf von konstanter Zusammensetzung über, der jedoch weniger Phenol enthält als jede der beiden flüssigen Schichten. Es ist jetzt auch leicht einzusehen, welcher Rückstand in der Retorte übrig bleiben wird; die Zusammensetzung der wässerigen Schicht liegt nämlich zwischen derjenigen der anderen Schicht und des Dampfes; bei der Destillation wird die wässerige Schicht sich dann auch trennen in die andere und Dampf, so dass die wässerige Schicht allmählich in der Retorte verschwindet, und endlich nur noch allein eine homogene Flüssigkeit, nämlich die konzentrierte Schicht übrig ist. Destilliert man jetzt bei konstanter Temperatur noch weiter, so werden, da nur noch zwei Phasen

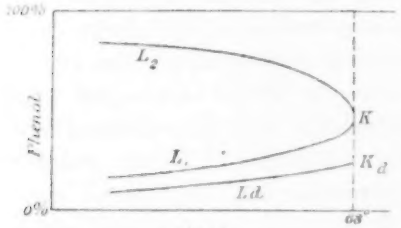


Fig. 2.

anwesend sind, Druck und Zusammensetzung des Dampfes sich fortwährend ändern. Im folgenden komme ich hierauf zurück.

In Fig. 2 ist die Dampfspannung nicht angegeben; dies kann geschehen durch eine dritte Axe, die senkrecht auf der Fig. 2 anzubringen ist. Die Kurven L_1, L_2 und L_d liegen dann nicht mehr in der Ebene, sondern im Raume und wohl so, dass die Projektionen der drei Kurven auf der Ebene $P - T$ zu einer einzigen Kurve zusammenfallen.

Diese Projektion auf der Ebene $P - T$ giebt die Relation an zwischen Temperatur und Druck des Dreiphasensystems. Nach Tabelle 1 ist diese Projektion eine mit der Temperatur steigende Kurve.

In dem vorher betrachteten System Wasser—Phenol hat die Dampfkurve L_d eine Lage ausserhalb der beiden Flüssigkeitskurven L_1 und L_2. Es kann jedoch auch anders sein; L_d kann nämlich auch innerhalb der beiden Kurven L_1 und L_2 liegen, wie dies z. B. der Fall ist im System Wasser—Anilin, das ich weiter unten besprechen werde.

b. Das Zweiphasensystem.

Wenn man die festen Phasen ausser Betrachtung lässt, so kann man in einem binären System die folgenden Zweiphasensysteme betrachten:

1. zwei flüssige Schichten;
2. eine Flüssigkeit und Dampf.

Im ersten System kann man sich fragen, welchen Einfluss eine Druckerhöhung auf die Zusammensetzung der zwei konjugierten Lösungen hat; van der Lee[1]) hat diesen Fall schon untersucht; er fand, dass bei Druckerhöhung die beiden Kurven L_1 und L_2 der Fig. 2 sich verschieben; diese Verschiebung war jedoch nur ganz klein.

Ich habe jetzt das zweite System untersucht, nämlich die Beziehung zwischen der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf. Man kann auf zwei ganz verschiedene Weisen arbeiten; man kann nämlich bei konstantem Druck die Siedepunkte und Zusammensetzungen bestimmen, von Dampf im Gleichgewicht mit Lösungen verschiedener, jedoch bekannter Zusammensetzung; man kann jedoch auch bei konstanter Temperatur Druck und Zusammensetzung der verschiedenen Dämpfe bestimmen. Ich habe letzteren Weg befolgt, und zwar bei Temperaturen von 56·3, 75 und 90°. Die erste Temperatur liegt unterhalb der kritischen Temperatur; es treten also noch zwei flüssige Schichten auf; bei den beiden anderen Temperaturen ist dies jedoch nicht mehr der Fall.

[1]) Dissertatie Amsterdam.

In folgender Tabelle sind die Bestimmungen für 56·3° angegeben.

Tabelle 2.

Temperatur 56·3°.

Nr.	L	D	P
1.	0 % Phenol	0 % Phenol	125 mm
2.	2·0 „	2·55 „	125 „
3.	5·58 „	5·49 „	127 „
4.	7·42 „	6·57 „	126·5
5.	10·88 „	7·42 „	127 „
6.	14·5—60 „	7·83 „	126 „
7a.	69·2 „	9·88 „	124 „
7e.	76·7 „		122 „
8a.	80·34 „	11·98 „	118 „
8e.	88·06 „		102 „

In voriger Tabelle giebt L die Zusammensetzung der Lösung, D diejenige des Dampfes an; P ist die Dampfspannung. Bestimmung Nr. 6 ist für die beiden flüssigen Schichten, welche bei 56·3° mit einander im Gleichgewicht sein können, und von welchen die eine 14·5% die andere 60% Phenol enthält. Bestimmung Nr. 7 ist angegeben unter 7a und 7e; 7a giebt die Anfangskonzentration und 7e die Endkonzentration der Flüssigkeit an. Wie man sieht, ist der Unterschied 7·5%; dies kommt daher, dass Lösung und Dampf eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben können; dasselbe gilt auch für Bestimmung 8.

Wie aus der Tabelle zu ersehen, sendet eine Flüssigkeit, welche ± 5·5% Phenol enthält, bei dieser Temperatur einen Dampf aus von derselben Zusammensetzung. Ein solches Gemenge verhält sich also beim Destillieren wie ein einheitlicher Stoff, und Destillat und Rückstand haben immer die gleiche Zusammensetzung.

Folgende Tabelle giebt die Bestimmungen bei 75·0°.

Tabelle 3.

Temperatur 75°.

Nr.	L	D	P
1.	0 % Phenol	0 % Phenol	289 mm
2.	2·43 „	3·44 „	293 „
3.	4·15 „	5·21 „	293 „
4.	7·51 „	7·41 „	294 „
5.	16·82 „	9·11 „	294 „
6a.	22·53 „	9·36 „	294 „
6e.	24·18 „		294 „
7a.	44·44 „	9·85 „	294 „
7e.	49·2 „		294 „
8a.	60·47 „	10·43 „	292—293 „
8e.	65·67 „		± 289 „

Nr.	L		D		P
9a.	76·7	„	12·63	„	280 „
9e.	82·4	„			259 „
10a.	88·06	„	21·37	„	218 „
10e.	91·7	„			177 „

In Bestimmung Nr. 4 haben Flüssigkeit und Dampf wieder ungefähr dieselbe Zusammensetzung. Durch Interpolation findet man, dass sie bei ungefähr 7·2% Phenol dieselbe Zusammensetzung haben. Destilliert man also bei 75° eine Flüssigkeit, die weniger als 7·2% Phenol enthält, so enthält das Destillat mehr Phenol als die Lösung; enthält die Lösung mehr als 7·2% Phenol, so hat man den entgegengesetzten Fall.

In Tabelle 4 findet man die Bestimmung bei 90°.

Tabelle 4.

Temperatur.

Nr.	L		D		P
1.	0 % Phenol		0 % Phenol		525 mm
2.	2·36	„	3·64	„	528 „
3.	7·00	„	7·69	„	531 „
4.	8·29	„	8·30	„	531 „
5.	9·74	„	8·96	„	530 „
6a.	17·4	„	10·40	„	530 „
6e.	20·4	„			530 „
7a.	33·6	„	10·78	„	530 „
7e.	35·0	„			530 „
8a.	42·2	„	10·87	„	530 „
8e.	44·2	„			530 „
9a.	56·3	„	11·24	„	530 „
9e.	58·0	„			530 „

Wie aus der Tabelle zu ersehen, enthält die Flüssigkeit, welche dieselben Zusammensetzung als das Destillat hat, 8·29% Phenol.

Die erhaltenen Resultate kann man graphisch auf die bekannten verschiedenen Weisen angeben.

In Fig. 3 ist die Zusammensetzung des Dampfes als Funktion der Flüssigkeit schematisch angegeben. Auf der horizontalen Axe ist die Konzentration der Lösung; auf der vertikalen die Konzentration des Dampfes aufgetragen. Zieht man in der Figur die Linie AB, so geben die Punkte dieser Geraden Lösungen an, deren Dämpfe dieselbe Zusammensetzung als die Lösung haben. Liegt ein Punkt an der rechten

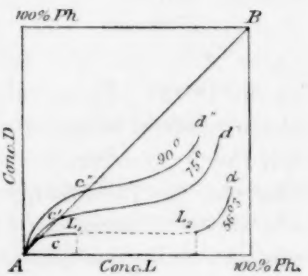


Fig. 3.

Seite der Geraden AB, so enthält der Dampf weniger Phenol als die Flüssigkeit; liegt der Punkt jedoch an der linken Seite, so enthält der Dampf mehr Phenol als die Lösung.

Betrachten wir erst die Kurve von 56·3°, in der Figur durch AcL_1L_2d angegeben, welche mit Hilfe der Tabelle 2 konstruiert werden kann. Diese Kurve besteht experimentell aus zwei voneinander getrennten Teilen, nämlich AcL_1 und L_2d, welch letzter in B enden muss; theoretisch sind diese beiden Teile jedoch nur eine Kurve, welche von A nach B kontinuierlich verläuft. Die beiden Punkte L_1 und L_2 geben die Zusammensetzung der beiden Schichten und des Dampfes an, welche bei 56·3° mit einander im Gleichgewicht sein können. Da beide Schichten mit demselben Dampf im Gleichgewicht sind, so muss die Gerade L_1L_2 eine horizontale Lage haben. Punkt c entspricht einer Lösung, deren Dampf dieselbe Zusammensetzung hat, also einen Phenolgehalt von $\pm$ 5·5%.

Bei Temperaturerhöhung rücken die beiden Punkte L_1 und L_2 einander näher; sie bleiben jedoch, wie aus Tabelle 1 zu sehen, an der rechten Seite der Linie AB, da der Dampf immer weniger Phenol enthält als die beiden Schichten. Bei der kritischen Mischungstemperatur $\pm$ 68° fallen sie in einem Punkt zusammen, und bei höherer Temperatur sind sie verschwunden, wie auch in der Figur für die Kurve von 75° zu sehen. Diese Kurve $Ac'd'$, welche mit Hilfe der Tabelle 3 zu konstruieren ist, muss natürlich auch in Punkt B enden, wenn die Lösung und also auch der Dampf 100% Phenol enthält; sie ist jedoch nur bis 91·7% Phenol fortgesetzt.

Für 90° erhält man mit Hilfe der Tabelle 4 die Kurve $Ac''d''$, welche nur bis 58·0% Phenol fortgesetzt ist.

In der Kurve AcL_1L_2d tritt die Gerade L_1L_2 auf; in den beiden anderen Kurven ist diese verschwunden, jedoch haben sie noch über eine ganze Strecke einen fast horizontalen Verlauf. Nehmen wir z. B. Kurve $Ac'd'$ und also Tabelle 3. Man sieht (Nr. 5), dass eine Lösung, welche 16·82% Phenol enthält, einen Dampf aussendet, welcher 9·11% Phenol enthält, während eine Lösung, welche 76·7—82·4% Phenol enthält (Nr. 9), ein Destillat giebt von nur noch 12·63% Phenol. Destilliert man also bei 75° Lösungen von Wasser und Phenol, so wird innerhalb sehr weiter Grenzen der Lösung die Zusammensetzung des Dampfes sich nur sehr wenig ändern.

Dass bei Temperaturen nur wenig oberhalb der kritischen die Kurven, wie auch hier experimentell gefunden, einen annähernd horizontalen Verlauf haben müssen, ist aus einer Beobachtung der Fig. 3

leicht einzusehen, wenn man sich nämlich die horizontale Gerade der Kurve AcL_1L_2d verschwunden denkt.

Auch auf folgende Weise ist dies einzusehen. Nennen wir ζ das thermodynamische Potential einer Lösung, welche x Moleküle Phenol und $1-x$ Moleküle Wasser enthält; ebenso ζ_1 das des Dampfes mit x_1 Molekülen Phenol und $1-x_1$ Molekülen Wasser. Die Gleichgewichtsbedingungen sind dann:

$$\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} = \zeta_1 - x_1\frac{\partial\zeta_1}{\partial x_1} \quad \text{und} \quad \frac{\partial\zeta}{\partial x} = \frac{\partial\zeta_1}{\partial x_1}. \tag{I}$$

Bei konstanter Temperatur erhält man hieraus:

$$-x\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}dx + x_1\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1^2}dx_1 = \left[V_1 - V - x_1\frac{\partial V_1}{\partial x_1} + x\frac{\partial V}{\partial x}\right]dp,$$

$$\frac{\partial^2\zeta}{dx^2}dx - \frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1^2}dx_1 = \left[\frac{\partial V_1}{\partial x_1} - \frac{\partial V}{\partial x}\right]dp,$$

worin V und V_1 die Volumina der Mengen, deren Potentiale wir ζ und ζ_1 genannt haben. Hieraus erfolgt:

$$\frac{dx_1}{dx} = \frac{V_1 - V + (x - x_1)\dfrac{\partial V_1}{\partial x_1}}{V_1 - V + (x - x_1)\dfrac{\partial V}{\partial x}} \cdot \frac{\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1^2}}.$$

Da ζ_1 das Potential der Dampfphase angiebt, ist $\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1^2}$ immer positiv. Betrachten wir jetzt $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$; wenn bei Temperaturen unterhalb der kritischen x von 0 bis 1 variiert, so ist $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ erst positiv, danach negativ und weiter wieder positiv. Bei der kritischen Temperatur ist $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ erst positiv, wird 0 und weiter wieder positiv.

Bei Temperaturen nur wenig oberhalb der kritischen wird also im allgemeinen für Werte von x zwischen weiten Grenzen $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ nur noch klein sein, so dass $\frac{dx_1}{dx}$ dies ebenfalls ist. Die Kurven, nur wenig oberhalb der kritischen Temperatur in Fig. 3, müssen also für einen Teil einen annähernd horizontalen Lauf haben, wie experimentell auch gefunden.

Aus Fig. 3 folgt auch noch, dass, wenn man eine wässerige Phenollösung bei verschiedenen Temperaturen destilliert, das Destillat mehr Phenol enthält, je nachdem die Temperatur der Destillation höher ist; destilliert man eine Lösung bei vermindertem Druck, also bei niedrigerer Temperatur, so enthält das Destillat weniger Phenol, als wenn es bei Atmosphärendruck destilliert wird.

In Fig. 3 ist die Dampfspannung ausser Betrachtung gelassen; in Fig. 4 ist sie auf die bekannten Weisen angegeben; diese Figur ist, da sie anders viel zu gross sein würde, nur schematisch. Auf der horizontalen Axe ist die Zusammensetzung von Lösung und Dampf in Prozenten Phenol angegeben; auf der Vertikalen der Druck. Betrachten wir erst die Kurve für 56·3°, welche mit Hilfe der Tabelle 2 konstruiert werden kann. Kurve amL_1L_2b ist die Flüssigkeitskurve; die punktierte Kurve amb ist die Dampfkurve. Betrachten wir erst die Flüssigkeitskurve. Punkt a giebt die Dampfspannung des reinen Wassers an und ist 125 mm; bei Hinzufügung von Phenol wird nach Tabelle 2 die Dampfspannung erst erhöht bis 127 mm (Punkt m) und danach erniedrigt bis 126 mm, wenn die beiden flüssigen Schichten L_1 und L_2 auftreten. [In Bestimmung Nr. 4 wurden 126·5 mm gefunden; dies muss sicher auch wohl 127 mm sein.] Fügt man noch mehr Phenol hinzu, so wird dies anfangs keinen anderen Einfluss haben, als dass Schicht L_1 in Schicht L_2 umgewandelt wird, wobei der Dampfdruck jedoch derselbe bleibt. Erst wenn man so viel Phenol hinzugefügt hat, dass nur noch eine Schicht übrig ist, wird die Dampfspannung weiter erniedrigt, anfangs nur allmählich, danach schnell und sinkt endlich bis $\pm$ 10 mm, der Dampfdruck des reinen Phenols.

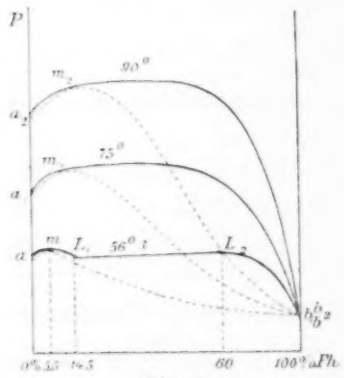


Fig. 4.

Die punktierte Kurve amb, also die Dampfkurve, liegt ganz unterhalb der Flüssigkeitskurve; allein Punkt m entspricht einem Maximaldruck. Aus Tabelle 2 sieht man, dass in den Bestimmungen 3, 4 und 5 die Dampfspannung 127 mm ist, so dass hieraus die Lage des Punktes m schwierig zu bestimmen ist. Da jedoch in m Dampf und Lösung dieselbe Zusammensetzung haben, so folgt aus der Bestimmung der Zusammensetzungen leicht, dass der Punkt m einem Phenolgehalt von $\pm$ 5·5 % entspricht.

Punkt m teilt die beiden Kurven in zwei Teile, welche sich, was den Erfolg der Destillation betrifft, ganz anders verhalten. Nehmen wir erst eine wässerige Phenollösung, welche 5·5 % Phenol enthält, und destillieren wir diese bei 56·3°. Während der Destillation wird der Dampfdruck derselbe bleiben; auch haben Destillat und Rückstand dieselbe Zusammensetzung, nämlich 5·5 % Phenol. Die Lösung kann also bei dieser Temperatur durch Destillieren nicht in zwei Teile verschie-

dener Zusammensetzung getrennt werden. Ganz anders ist es jedoch mit anderen Lösungen. Nehmen wir erst eine Lösung mit weniger als 5·5 % Phenol, also in Fig. 4 durch einen Punkt auf am angegeben. Destilliert man diese Lösung bei 56·3°, so wird die Dampfspannung während der Destillation fortwährend, wenn auch nur wenig, abnehmen, und das Destillat wird mehr Phenol enthalten als der Rückstand. Durch unbegrenzt oft wiederholte, fraktionierte Destillation ist diese Lösung also zu trennen in a und m, also in reines Wasser und in eine Lösung, welche 5·5 % Phenol enthält.

Nimmt man jedoch eine Lösung, welche mehr als 5·5 % Phenol enthält, so wird man bei unbegrenzt oft wiederholter Fraktionierung diese Lösung trennen in eine Lösung, welche 5·5 % Phenol enthält, und in reines Phenol. Nehmen wir z. B. eine wässerige Lösung, deren Phenolgehalt zwischen 5·5 und 14·5 % Phenol liegt. Bei 56·3° ist diese Lösung homogen, und der Dampfdruck wird durch einen Punkt der Kurve mL_1 angegeben. Bei der Destillation nimmt der Dampfdruck wieder allmählich ab; das Destillat hat jetzt einen kleineren Phenolgehalt als der Rückstand, dessen Phenolgehalt immer zunimmt. Wenn der Phenolgehalt des Rückstandes endlich 14·5 % geworden ist, so trennt sich bei weiterer Destillation der Rückstand in zwei Schichten L_1 und L_2; die Menge der wässerigen Schicht L_1 nimmt fortwährend ab, die der phenolreichen Schicht L_2 jedoch zu. Solange die zwei Schichten in der Retorte vorhanden sind, bleibt der Dampfdruck konstant, und ebenso hat das Destillat eine konstante Zusammensetzung, nämlich nach Tabelle 2 von 7·83 % Phenol. Setzt man die Destillation so weit fort, bis die wässerige Schicht L_1 ganz verschwunden ist, so hat der Rückstand einen Phenolgehalt von mehr als 60 % und wird bei weiterer Destillation immer konzentrierter.

Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Mischungstemperatur verschwindet aus der Flüssigkeitskurve amL_1L_2b die Gerade L_1L_2, und man erhält Kurven wie $a_1m_1b_1$ und $a_2m_2b_2$, welche mit Hilfe der Tabelle 3 und 4 zu zeichnen sind. Die Punkte m_1 und m_2, worin Dampf- und Flüssigkeitskurven einander berühren, verschieben sich bei Temperaturerhöhung nach höherem Phenolgehalt.

Nimmt man Tabelle 3, so sieht man aus den Dampfspannungsbestimmungen, dass ein Druckmaximum von 294 mm auftritt; da die Dampfspannung jedoch innerhalb der Bestimmungsfehler 294 mm bleibt, während der Phenolgehalt der Lösung von 7·51 % bis 49·2 % sich ändert, so ist die Lage des Punktes m_1 hieraus nicht zu finden. Mit

Hilfe der Zusammensetzungen von Lösung und Dampf findet man jedoch, dass m_1 zu einer Lösung gehört, welche 7·2 % Phenol enthält.

Auch van der Lee[1]) hat bei verschiedenen Temperaturen die Dampfspannungen von Wasser und Phenol bestimmt; auch er fand, dass bei 75° die Kurve $a_1 m_1 b_1$ über eine ganze Strecke einen fast horizontalen Lauf hat. Theoretisch ist dies natürlich nicht der Fall; experimentell liegen die Differenzen jedoch innerhalb der Bestimmungsfehler. Dieser fast horizontale Lauf der Flüssigkeitskurve bei Temperaturen nur wenig oberhalb der Mischungstemperatur braucht uns jedoch nicht zu wundern. Nehmen wir nämlich die bekannte Formel:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{(x_1 - x)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}}{V_1 - V + (x - x_1)\frac{\partial V}{\partial x}},$$

welche auch aus den Gleichungen (I) abzuleiten ist. Da, wie oben schon besprochen, $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ für zwischen weiten Grenzen variierende Werte von x klein ist, so wird $\frac{dP}{dx}$ auch sehr klein sein, und die Flüssigkeitskurve wird also eine ungefähr horizontale Strecke haben.

Es muss natürlich eine Abhängigkeit bestehen zwischen Dampfspannung und Zusammensetzung der Lösung und des Dampfes, so dass, wenn eine der zwei Kurven [Flüssigkeits- oder Dampfkurve] bekannt ist, die andere daraus abgeleitet werden kann. Nehmen wir dazu die bekannte Formel von van der Waals:

$$\frac{dP}{dx_d} = \frac{P(x_d - x_l)}{x_d(1 - x_d)}.$$

Da die Kurve x_d, nämlich die Dampfkurve, bekannt ist, ist es ebenso $\frac{dP}{dx_d}$; weiter sind P und x_d auch bekannt, so dass mit Hilfe der vorigen Formel x_l zu finden ist. Diesen theoretischen Wert von x_l kann man dann mit der experimentell gefundenen vergleichen. Dies hat z. B. Cunaeus[2]) gethan für seine Bestimmungen im System: Äther und Aceton.

Da in unserem Falle $\frac{dP}{dx_d}$ nicht genau aus den Bestimmungen abzuleiten ist, bin ich auf folgende Weise verfahren. Da P, x_d und x_l bekannt sind, kann man mit Hilfe der Formel $\frac{dP}{dx}$ ableiten. Nehmen wir dazu die Bestimmungen bei 75°, also Tabelle 3, und berechnen wir alles in Molekülen. Nehmen wir weiter für die Bestimmungen 7, 8, 9

[1]) Dissertatie Amsterdam. [2]) Dissertatie Amsterdam.

und 10 die Mittelwerte von Anfangs- und Endkonzentration und Druck, so erhalten wir dann folgende Tabelle.

Tabelle 5.

Temperatur 75°.

Nr.	x_l	x_d	$x_d - x_l$	P	$\frac{dP}{dx_d}$
1.	0	0	0	289	
2.	0·0047	0·0067	+ 0·0020	293	+ 88
3.	0·0082	0·0104	+ 0·0022	293	+ 62
4.	0·0153	0·0151	— 0·0002	294	— 3
5.	0·0372	0·0188	— 0·0184	294	— 294
6.	0·0551	0·0193	— 0·0358	294	— 556
7.	0·1446	0·0204	— 0·1242	294	— 1825
8.	0·2477	0·0218	— 0·2259	291	— 3083
9.	0·4296	0·0269	— 0·4027	270	— 4154
10.	0·6322	0·0493	— 0·5829	197	— 2449

Mit Hilfe der berechneten Werte von $\frac{dP}{dx_d}$ der vorigen Tabelle berechnete ich die Werte von ΔP für den Übergang von der einen nach der anderen zweier aufeinander folgenden Bestimmungen.

Nehmen wir z. B. für den Übergang von Nr. 2 auf Nr. 3 für $\frac{dP}{dx_d}$ den Mittelwert von $\frac{dP}{dx_d}$ in Nr. 2 und 3, also: $\frac{88+62}{2} = 75$, so folgt für ΔP bei Übergang von 2 auf 3:

$$\Delta P = \frac{dP}{dx_d} \cdot \Delta x = 75 \times (0{\cdot}0104 - 0{\cdot}0067) = 0{\cdot}35.$$

Die auf diese Weise abgeleiteten Werte von $\frac{dP}{dx_d}$ und ΔP sind in Tabelle 6 angegeben; ebenso die experimentell gefundenen Werte von ΔP.

Tabelle 6.

Beim Übergang von		$\frac{dP}{dx_d}$	$\Delta P_{\text{berechn.}}$	$\Delta P_{\text{gef.}}$
Nr. 2	auf Nr. 3	75	0·3 mm	0 mm
3	4	30	0·1	1
4	5	— 149	— 0·5	0
5	6	— 425	— 0·2	0
6	7	— 1190	— 1·3	0
7	8	— 2454	— 3·4	— 3
8	9	— 3618	— 18·5	— 21
9	10	— 3302	— 73·9	— 73

Wie aus der Tabelle zu sehen, stimmen $\Delta P_{\text{ber.}}$ und $\Delta P_{\text{gef.}}$ genügend überein; die Abweichungen sind kleiner als die möglichen Bestimmungsfehler.

Die beiden Kurven für 90° sind mit Hilfe der Tabelle 4 zu zeichnen; die Lage des Berührungspunktes m_2 findet man wieder aus den Zusammensetzungen der Lösungen und Dampf und entspricht einem Phenolgehalt von 8·3 % Phenol.

Die Erscheinungen, welche bei der Destillation bei 56·3° auftreten, haben wir im vorigen schon gesehen; dieselben treten auch auf bei der Destillation bei 75 und 90°, vorausgesetzt natürlich, dass eine Trennung in zwei Schichten nicht mehr stattfindet.

Das Schicksal des Rückstandes und Dampfes bei der Destillation ist nicht allein abhängig von der Zusammensetzung der destillierenden Lösung, sondern auch von der Temperatur, wobei die Destillation stattfindet. In Fig. 4 entsprechen die Punkte m, m_1 und m_2 einem Phenolgehalt von 5·5 %, 7·2 % und 8·3 %. Nehmen wir jetzt eine Lösung von 7·2 % Phenol. Destilliert man diese bei 75°, so haben Rückstand und Destillat die gleiche Zusammensetzung, und Trennung tritt also nicht ein. Destilliert man diese Lösung jedoch bei Temperaturen unterhalb 75°, z. B. bei 56·3°, so wird die Lösung durch einen Punkt auf mL_1 angegeben; es destilliert jetzt eine Flüssigkeit mit im Anfang weniger als 7·2 % Phenol, und der Rückstand konzentriert sich fortwährend mehr und mehr an Phenol. Destilliert man jedoch bei Temperaturen oberhalb 75°, z. B. bei 90°, so dass die Lösung durch einen Punkt auf der Flüssigkeitskurve a_2m_2 angegeben wird, so wird im Anfang das Destillat mehr als 7·2 % Phenol enthalten, und der Rückstand wird fortwährend phenolärmer. Bei 75° bleibt der Rückstand also unverändert, bei niedrigeren Temperaturen wird er fortwährend reicher an Phenol und bei höheren Temperaturen reicher an Wasser.

III. Wasser und Anilin.

Die in diesem System erhaltenen Resultate sind nicht genau und sollen nur als eine Orientierung betrachtet werden. Nach Besprechung der erhaltenen Resultate wird es leicht einzusehen sein, welche Schwierigkeiten die weniger genauen Resultate zufolge hatten.

Die Gleichgewichte zwischen den zwei flüssigen Schichten allein sind durch Alexejeff bestimmt worden. Man erhält für die beiden Schichten zwei Kurven L_1 und L_2, wie in Fig. 2, jedoch mit diesem Unterschied, dass der Punkt k bei $+167°$ liegt.

Die Lage der Kurve L_d konnte ich nicht genau bestimmen; aus den Bestimmungen ist jedoch leicht zu sehen, dass sie eine ganz andere Lage hat als im System Wasser—Phenol; sie liegt nämlich nicht wie in Fig. 2, sondern zwischen den beiden Kurven L_1 und L_2. In der

folgenden Tabelle sind die verschiedenen Bestimmungen der Zusammensetzung des Dampfes mit den beiden Schichten im Gleichgewicht angegeben. Bei verschiedenen Temperaturen sind mehrere Zahlen angegeben, z. B. bei 75° vier; es sind die Ergebnisse von vier verschiedenen Bestimmungen.

Tabelle 7.

Temp.	Zusammensetzung des Dampfes in % Anilin.
41 °	13·4%
49·5°	16·66%
56·3°	15·5%; 16·96%
64·5°	17·47%; 17·51%
75 °	18·2%; 18·25%; 18·55%; 19·3%.
82 °	19·75%
90 °	19·15%; 19·82%.

Wie man sieht, giebt es zwischen den verschiedenen Bestimmungen bei derselben Temperatur noch grosse Abweichungen; ich glaube nicht, dass dies Analysenfehlern zuzuschreiben ist, sondern dass sie, wie wir im folgenden sehen werden, auf andere Weise erklärt werden müssen. Es ist jedoch ersichtlich, dass die Dampfkurve L_d zwischen den beiden Kurven L_1 und L_2 liegen muss, denn unterhalb 90° hat L_1 immer weniger als 8 % Anilin und L_2 immer mehr als 90 % Anilin. Der Dampf hat also immer eine Zusammensetzung, welche zwischen derjenigen der beiden flüssigen Schichten liegt, so dass der Dampf aus einem bestimmten Mengenverhältnis der beiden Schichten zu erhalten ist.

Bei zwei Temperaturen, nämlich bei 56·3° und bei 75°, habe ich die Zusammensetzungen des Dampfes bestimmt im Gleichgewicht mit Lösungen bekannter Zusammensetzung. Ich habe mich jedoch beschränkt auf Lösungen, welche weniger Anilin enthalten als die Schicht L_1. Da, wie in folgender Tabelle zu sehen, Dampf und Lösung ihrer Zusammensetzung nach sehr verschieden sind, habe ich Anfangs-, End- und Mittelkonzentration der Flüssigkeit mit L_a, L_e und L_m angegeben. Die Zusammensetzung von Lösung und Dampf ist in Prozenten Anilin angegeben.

Temperatur 56·3°.

Tabelle 8.

L_a	L_e	L_m	D	P
0	0	0	0	125 mm
2·01	1·72	1·86	6·84	126
2·67	2·37	2·52	8·84	—
3·9	2·8	3·35	10·51	—
3·48	3·26	3·37	11·19	—
3·73	3·25	3·49	11·58	—
4·04	3·78	3·91	12·82	—
4·04	3·86	3·95	12·1	—
Die beiden Schichten mit der Zusammensetzung		4·27	15·5	—
		94·5	15·5	—

Wie aus dieser Tabelle zu sehen, haben Lösung und Dampf eine sehr verschiedene Zusammensetzung, und enthält der Dampf der wässerigen Lösungen viel mehr Anilin als die Lösung. Dasselbe ist auch der Fall bei 75°.

Tabelle 9.

L_a	L_e	L_m	D	P
0	0	0	0	289
1·72	1·04	1·38	5·62	297
3·09	2·67	2·88	10·82	300
3·84	3·08	3·46	12·06	301
3·99	2·98	3·49	12·14	301
4·46	3·90	4·18	13·68	301
5·0	4·2	4·6	14·44	302
5·0	4·4	4·7	14·85	302
5·0	4·7	4·85	15·08	302
Die beiden Schichten mit der Zusammensetzung		5·2	18·2	303
		94·0	18·2	303

Mit Hilfe der beiden vorigen Tabellen sind wieder Kurven wie in den Figg. 3 und 4 erhalten.

Betrachtet man die Zusammensetzung des Dampfes als Funktion der Zusammensetzung der Lösung, so erhält man Kurven wie in Fig. 3 durch OcL_1L_2d angegeben. Wie aus den vorigen Tabellen zu ersehen, liegt bei den beiden Temperaturen der Punkt L_1 an der linken Seite der Geraden AB, und diese Gerade schneidet also die Linie L_1L_2. Die Kurve AL_1 liegt also ganz an der linken Seite der Geraden AB.

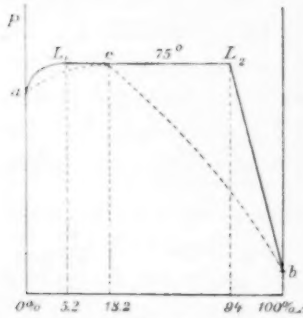


Fig. 5.

Bringt man die Dampfspannung auch in Rechnung, so erhält man Kurven wie in Fig. 5. Ich habe nur die Kurven für 75° gezeichnet; Kurve aL_1cL_2b mit der horizontalen Geraden L_1cL_2 ist die Flüssigkeitskurve, und die punktierte Kurve acb ist die Dampfkurve. Wie aus Tabelle 9 zu ersehen, sind die beiden Teile cb und L_2b nicht bestimmt worden. Wie aus Tabelle 7 zu ersehen, habe ich für die Zusammensetzung des Dampfes, bei 75° im Gleichgewicht mit den beiden flüssigen Schichten, vier verschiedene Werte erhalten; in Tabelle 9 habe ich nur einen dieser Werte, nämlich 18·2 %, angegeben und werde diesen bei der weiteren Besprechung beibehalten.

Mit Hilfe der Fig. 5 ist es jetzt leicht einzusehen, was geschehen

wird, wenn man bei konstanter Temperatur, nämlich 75°, eine wässerige Anilinlösung bekannter Zusammensetzung destilliert.

Enthält die Lösung weniger als 5·2 % Anilin, so enthält der Dampf mehr Anilin als die Lösung; der Rückstand wird also fortwährend reicher an Wasser und ärmer an Anilin. Der Unterschied zwischen Dampf und Lösung ist in diesem System sehr gross, so dass der Rückstand sich sehr schnell ändert.

Enthält die Lösung mehr als 94 % Anilin, so enthält der Dampf weniger Anilin als die Lösung, und der Rückstand wird also immer anilinreicher. Flüssigkeiten, die mehr als 5·2 % und weniger als 94 % Anilin enthalten, bleiben nicht homogen, sondern trennen sich in zwei Schichten; der Dampf enthält 18·2 % Anilin. In der Figur sind die beiden Schichten durch L_1 und L_2 und der Dampf durch c angegeben. Nehmen wir die beiden Schichten L_1 und L_2 in einem solchen Verhältnis, dass der gebildete Komplex 18·2 % Anilin enthält, also durch c angegeben wird. Da der Dampf auch 18·2 % Anilin enthält, so wird Rückstand und Destillat immer die gleiche Zusammensetzung haben; die beiden Schichten destillieren also in demselben Verhältnis, worin sie in der Retorte vorhanden sind. Hat der aus den beiden Schichten L_1 und L_2 gebildete Komplex einen kleineren Anilingehalt als 18·2 %, so wird er durch einen Punkt zwischen L_1 und c angegeben; bei der Destillation enthält der Dampf, solange in der Retorte noch die beiden Schichten vorhanden sind, 18·2 % Anilin. Endlich bleibt nur noch eine Schicht, nämlich L_1, übrig, welche bei weiterer Destillation einen Dampf mit fortwährend kleinerem Anilingehalt aussendet, während der Rückstand selbst auch anilinärmer wird. Hat der Komplex der beiden Schichten L_1 und L_2 mehr als 18·2 % Anilin, so sieht man leicht, dass in der Retorte die Schicht L_2 übrig bleibt, welche bei weiterer Destillation fortwährend anilinreicher wird.

Betrachten wir die Destillation der zwei Schichten L_1 und L_2 etwas näher. Solange die beiden Schichten noch vorhanden sind, muss das Destillat eine konstante, durch Punkt c angegebene Zusammensetzung haben. Dies ist jedoch nur dann allein so, wenn die beiden Schichten miteinander im Gleichgewicht sind und bleiben. Jede der beiden Schichten sendet nämlich Dampf aus; Schicht L_1 den Dampf c und ebenso Schicht L_2 denselben Dampf. Dies hat jedoch auf beide Schichten einen anderen Einfluss. Wenn L_1 Dampf aussendet, so ändert es seine Zusammensetzung der Kurve $L_1 a$ entlang in der Richtung nach a; der Dampf ändert ebenso so seine Zusammensetzung der Kurve ca entlang in der Richtung c. Wenn L_2 jedoch Dampf aussendet, so ändern L_2 und Dampf

ihre Zusammensetzung nach Punkt *b*. Wenn aus L_1 und L_2 also Dampf destilliert ist, so sind zwei neue Schichten entstanden, von welchen die eine, nämlich L_1', weniger Anilin als L_1, und die andere, nämlich L_2', mehr Anilin als L_2 enthält. Jede dieser beiden Schichten sendet Dampf aus; L_1' Dampf mit weniger Anilin als *c* und L_2' Dampf mit mehr Anilin als *c*.

Die beiden neuen Schichten L_1' und L_2' sind jedoch nicht miteinander im Gleichgewicht; es müssen sich die beiden Schichten L_1 und L_2 zurückbilden. Die Schicht L_1 kann sich zurückbilden, wenn sich in L_1' ein wenig von L_2' löst, und ebenso kann L_2 wieder dadurch entstehen, dass L_2' ein wenig von L_1' aufnimmt. Diese Zurückbildung der beiden Schichten kann nun schnell oder nur sehr allmählich stattfinden. Wenn sie schnell geschieht, so wird der Dampf immer die Zusammensetzung des Punktes *c* haben oder aus zwei Dämpfen bestehen, welche nur sehr wenig voneinander verschieden sind. Geschieht die Zurückbildung jedoch nur sehr allmählich, so hat man während der Destillation kein Gleichgewicht, und man kann das Destillat aus zwei Dämpfen zusammengesetzt denken, von welchen der eine weniger und der andere mehr Anilin enthält, als durch den Punkt *c* angegeben. In diesem Fall wird die Zusammensetzung des Destillats von verschiedenen Umständen abhängig sein, z. B. welche der beiden Schichten am meisten Dampf aussendet, wie die Zusammensetzung des Dampfes sich mit derjenigen der Schichten ändert u. s. w. Das Destillat wird also im allgemeinen eine Zusammensetzung haben, welche nicht durch Punkt *c*, sondern durch einen anderen Punkt angegeben wird.

Ich glaube, dass die verschiedenen Resultate, welche ich bei der Destillation der zwei Schichten im System Wasser—Anilin (siehe Tabelle 7) erhalten habe, auf diese Weise erklärt werden müssen. Ich habe mich öfters überzeugen können, dass während der Destillation die beiden Schichten L_1 und L_2 ihre Zusammensetzung geändert hatten, obwohl sie heftig siedeten und kräftig durcheinander gerührt wurden.

Dies ergab sich auf folgende Weise. Nach beendeter Destillation, und während die beiden vorhandenen Schichten ganz ruhig blieben, wurden sie allmählich abgekühlt; beide Schichten blieben dann anfangs noch klar, und erst als die Temperatur viele Grade unterhalb der Destillationstemperatur herabgesunken war, trübte sich erst die eine und danach die andere Schicht. Es waren also nicht mehr die beiden L_1 und L_2, sondern die zwei anderen L_1' und L_2', welche bei der Destillation übrig geblieben waren.

Aus den beiden Tabellen 8 und 9 ersieht man, dass, während der Dampf seine Zusammensetzung sehr schnell ändert, dies mit dem Druck jedoch nicht der Fall ist. Nehmen wir wieder die Formel von van der Waals:

$$\frac{dP}{dx_d} = \frac{P(x_d - x_l)}{x_d(1 - x_d)},$$

und nehmen wir aus Tabelle 9 für die Zusammensetzungen der Lösungen die Mittelwerte, so erhält man:

Tabelle 10.

Nr.	x_l	x_d	$x - x_l$	P	$\frac{dP}{dx_d}$
1.	0	0	0	289	
2.	0·0027	0·0112	0·0085	297	230
3.	0·0057	0·0229	0·0172	300	307
4.	0·0069	0·0259	0·0190	301	226
5.	0·0070	0·0260	0·0190	301	225
6.	0·0083	0·0285	0·0202	301	218
7.	0·0092	0·0316	0·0224	302	219
8.	0·0094	0·0326	0·0232	302	220
9.	0·0097	0·0332	0·0235	302	220
10.	0·0105	0·0413	0·0308	303	233

Hieraus kann man wieder folgende Tabelle ableiten:

Tabelle 11.

Beim Übergang von		$\frac{dP}{dx_d}$	$\Delta P_{\text{berechn.}}$	$\Delta P_{\text{gef.}}$
Nr. 2 auf	Nr. 3	268	3·1	3
3	4	266	0·8	1
4	5	225·5	0·0	0
5	6	221·5	0·5	0
6	7	218·5	0·6	1
7	8	219·5	0·2	0
8	9	220	0·1	0
9	10	226·5	1·8	1

Man sieht hieraus, dass ΔP berechnet und ΔP gefunden wieder genügend übereinstimmen.

IV. Wasser—Phenol—Anilin.

In einer vorigen Abhandlung[1]) habe ich die Gleichgewichte besprochen, welche in diesem System auftreten, nämlich die Gleichgewichte zwischen zwei flüssigen Schichten und zwischen flüssigen und festen Phasen. Die Dampfphase war in diesem System ganz ausser Betrach-

[1]) Diese Zeitschr. **29,** 577 (1899) und **30,** 460 (1899).

tung gelassen; ich habe jetzt die Zusammensetzung einiger Dämpfe bestimmt. Wie aus einigen Versuchsanalysen erfolgte, erhält man auf folgende Weise annähernd genaue Resultate. Eine Flüssigkeit, welche abgewogene Mengen Phenol und Anilin enthielt, wurde mit einem grossen Überschuss an *KOH* versetzt, um das Phenol zu binden. Bei der Destillation dieser Lösung kann man alles Anilin mit dem Wasserdampf übertreiben. Aus einigen Versuchsanalysen, wobei kein Anilin vorhanden war, folgte, dass auch einzelne Milligramme Phenol im Destilat übergehen. Nachdem alles Anilin abdestilliert war, wurde die Lösung mit einem Überschuss am *HCl* versetzt und das Phenol abdestilliert. Im ersten Destillat wurde dann das Anilin und im zweiten das Phenol titriert. Die Resultate schwankten zwischen 98 und 99 % der angewandten Mengen Phenol und Anilin.

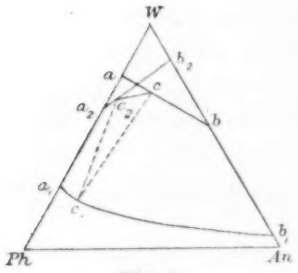


Fig. 6.

Wie in den vorigen Abhandlungen (l. c.) zu ersehen, werden die Lösungen, welche bei 57·3° zwei an zwei miteinander im Gleichgewicht sein können, durch eine Binodalkurve angegeben, welche aus zwei ganz voneinander getrennten Teilen besteht. In Fig. 6 sind die beiden Zweige der Binodalkurve durch $a_1 b_1$ und $a_2 b_2$ angegeben. Die Lage dieser beiden Kurven ist mit Hilfe der folgenden Tabellen zu erhalten.

Tabelle 12.

Temperatur 56·3°.

	Kurve a_1 b_1.				Kurve a_2 b_2.		
	% *W*	% *Ph*	% *An*		% *W*	% *Ph*	% *An*
Punkt a_1	40	60	0	Punkt a_2	85·5	14·5	0
	26·5	65	8·5		92·5	6·6	0·9
	17·1	62·2	20·7		93·7	4·7	1·6
	15·4	53·3	31·3		94·6	3·4	2·0
	11·1	44·6	44·3		95·0	2·6	2·4
Punkt b_1	5·5	0	94·5	Punkt b_2	95·73	0	4·27

Die beiden Lösungen a_1 und a_2 sind konjugierte Lösungen, und enthalten beide nur noch allein Wasser und Phenol. Wie aus Bestimmung 6 Tabelle 2 zu sehen, enthält die eine dieser beiden Lösungen, nämlich, a_1 60 % Phenol und die andere, a_2, 14·5 %. Der Dampf, mit diesen beiden Schichten im Gleichgewicht, enthält 7·83 % Phenol und ist durch Punkt *a* angegeben.

Die beiden, nur allein Wasser und Anilin enthaltende Schichten b_1 und b_2, welche bei 56·3° miteinander im Gleichgewicht sind, ent-

halten nach Tabelle 8 94·5 und 4·27 % Anilin. Der Dampf enthält 15·5 % Anilin und ist in der Figur durch b angegeben.

Mit jeder Lösung der Kurve $a_1 b_1$ ist eine bestimmte Lösung der Kurve $a_2 b_2$ im Gleichgewicht; zu diesen beiden Schichten gehört jedoch auch ein Dampf bestimmter Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der drei Phasen wird also durch drei Punkte angegeben, von welchen zwei auf den beiden Flüssigkeitszweigen $a_1 b_1$ und $a_2 b_2$ liegen und der dritte auf dem Dampfzweig $a b$.

Die Lage der Kurve $a b$ wird durch folgende Tabelle bekannt.

Tabelle 13.

Temperatur 56·3°.

	% W	% Ph	% An	P
Punkt a	92·17	7·83	0	126
	90·57	6·05	3·38	126
	88·87	4·89	6·24	126
	87·44	3·81	8·75	126
	86·72	2·26	11·02	126
Punkt b	84·5	0	15·5	126

Die Lage der drei Kurven wird also durch die Tabellen 12 und 13 bekannt; bekannt ist auch, dass die drei Phasen a, a_1 und a_2 und ebenso die drei Phasen b, b_1 und b_2 miteinander im Gleichgewicht sein können; auch wissen wir, dass mit einer bestimmten Lösung c_1 auf Kurve $a_1 b_1'$ eine andere c_2 auf Kurve $a_2 b_2$ im Gleichgewicht sein kann, und diese beiden mit einem Dampfe c auf Kurve $a b$; wie diese drei Punkte jedoch in Hinsicht zu einander liegen, ist jedoch noch unbekannt, so dass ich in der Figur nur eine Lage angenommen habe. Ich habe dies nicht weiter untersucht, da dieses zusammenhängt mit der Druckänderung der Binodalkurve entlang; experimentell ändert der Druck sich jedoch nur innerhab der Bestimmungsfehler, so dass nicht zu entscheiden war, ob der Druck von a nach b oder von b nach a zunimmt, und auch nicht, ob vielleicht ein Maximal- oder Minimaldruck auftreten wird. Wie ich in einer folgenden theoretischen Abhandlung zeigen werde, hängt dies alles zusammen mit der Lage der drei Punkte c, c_1 und c_2 in Hinsicht zu einander; auch ändert sich in anderen Systemen der Druck der Bindolkurve entlang sehr erheblich, und ist die Theorie also besser zu prüfen. Dies ist z. B. der Fall im System: Wasser—Phenol—Aceton, worüber ich bald berichten werde.

Leiden, Anorg. chem. Laboratorium, September 1900.

Zu der Arbeit des Herrn B. Woringer:

Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern[1]).

Von

A. Winkelmann.

In der zitierten Arbeit behandelt Herr Woringer das Daltonsche und das Koppsche Gesetz, sowie eine Beziehung, die ich aus dem Koppschen Gesetz vor längerer Zeit abgeleitet habe[2]). Er betont hierbei, dass wenn diese letztere Beziehung besteht, daraus noch nicht folge, dass das Koppsche Gesetz bewiesen sei. Dies ist vollkommen richtig, aber man erhält aus der Arbeit Woringers den Eindruck, dass dieser Thatbestand mir unbekannt gewesen sei, und dass ich die von mir abgeleitete Beziehung dem Koppschen Gesetze als gleichwertig angesehen habe; ferner kann man nach der Darstellung Woringers zweifelhaft werden, ob die von mir aufgestellte Beziehung überhaupt richtig sei. Es möge mir deshalb gestattet sein, auf die Sache kurz einzugehen, wobei ich die gleichen Beziehungen wähle, die ich früher angewandt habe.

Bezeichnet man die Siedetemperaturen einer homologen Reihe

unter dem Drucke P mit $T_1, T_2, T_3, T_4 \ldots$

„ „ „ p „ $t_1, t_2, t_3, t_4 \ldots$,

wo $P > p$ und $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ sei, so ist nach dem Koppschen Gesetz, dies allgemein, d. h. für alle Drucke als gültig vorausgesetzt:

$$\left.\begin{aligned} T_2 - T_1 &= T_3 - T_2 = T_4 - T_3 = A \\ t_2 - t_1 &= t_3 - t_2 = t_4 - t_3 = a \end{aligned}\right\} \text{I.}$$

Nach Dalton ist:

$$T_1 - t_1 = T_2 - t_2 = T_3 - t_3 = T_4 - t_4.$$

Die von mir aufgestellte Beziehung ist:

---

[1]) Diese Zeitschr. **34,** 257 (1900).

[2]) Wied. Ann. **1,** 430 (1877); Lieb. Ann. **204,** 251 (1880).

$$\left.\begin{aligned} T_1 - t_1 &= T_1 - t_1 \\ T_2 - t_2 &= T_1 - t_1 + (A - a) \\ T_3 - t_3 &= T_1 - t_1 + 2(A - a) \\ T_4 - t_4 &= T_1 - t_1 + 3(A - a). \end{aligned}\right\} \quad \text{II.}$$

Diese Gleichungen II sollten in meiner damaligen Arbeit nicht die Koppschen Gleichungen ersetzen, sondern an Stelle der Daltonschen treten. Dies geht hervor aus folgenden Worten meiner Arbeit (Wied. Ann. **1**, 431): „Nach dem Obigen ist die allgemeine Gültigkeit des Koppschen Gesetzes, d. h. die Gültigkeit für beliebige Drucke nicht an die Existenz des Daltonschen Gesetzes gebunden. Das Koppsche Gesetz spricht sich aber nicht darüber aus, ob bei Gliedern einer homologen Reihe für die Differenzen der Temperaturen, die gleichen Druckdifferenzen entsprechen, eine bestimmte Beziehung besteht, ob also an Stelle des Daltonschen Gesetzes, nach welchem diese Temperaturdifferenzen einander gleich sein sollen, ein anderes Gesetz zu treten hat.

Es soll im folgenden gezeigt werden, dass aus dem Koppschen Gesetze, dies als allgemein gültig vorausgesetzt, sich eine einfache Beziehung für die fraglichen Temperaturdifferenzen ableiten lässt."

Diese Beziehung ist in den Gleichungen II ausgedrückt.

Dass diese Gleichungen II nicht den Gleichungen I gleichwertig erachtet sind, geht aus folgender Stelle (Wied. Ann. **1**, 436) hervor. „Denn wenn das Koppsche Gesetz für einen Druck besteht, und wenn ausserdem die Gleichungen II allgemein Geltung haben, so folgt direkt, dass das Koppsche Gesetz auch für beliebig andere Drucke bestehen muss."

Wenn man deshalb die Gleichungen II allein zur Prüfung der Gültigkeit des Koppschen Gesetzes benutzt, so können sie dasselbe nicht beweisen. Erst wenn das Koppsche Gesetz für einen Druck als richtig nachgewiesen ist, können die Gleichungen II die Frage entscheiden, ob das Koppsche Gesetz auch für andere Drucke Geltung hat.

Hiernach ist auch der Satz zu korrigieren, der von Herrn Woringer Seite 277 seiner Arbeit angegeben wird: „Bevor wir die erhaltenen Resultate zusammenfassen, soll noch bemerkt werden, dass wenn wir die Winkelmannschen Beziehungen als richtig angesehen und in den drei ersten Fällen daraus Schlüsse gezogen hätten, dann hätten wir gefunden, dass die drei Gruppen (α_{I}, α_{II} und α_{III}) dem Koppschen Gesetze folgen; denn die Differenzen α, β, γ (die Siedetemperaturdifferenzen der aufeinanderfolgenden Drucke) folgen thatsächlich, wie man sieht, arithmetischen Reihen; die Abweichungen sind gering."

Die von mir aufgestellten Beziehungen folgen unmittelbar, wie auch Herr Woringer angiebt, aus dem Koppschen Gesetz, dieses allgemein, d. h. für alle Drucke als gültig vorausgesetzt; sie sind deshalb richtig, sobald das Koppsche Gesetz allgemein zutrifft. Man darf aber diesen Satz nicht umkehren, d. h. wenn die von mir aufgestellten Beziehungen zutreffen, folgt daraus nicht das Bestehen des Koppschen Gesetzes. Es hätte deshalb in dem obigen Satze des Herrn Woringer heissen müssen: „Es soll noch bemerkt werden, dass wenn wir aus den Winkelmannschen Beziehungen, die für die Differenzen α, β, γ zutreffen, den Schluss gezogen hätten, dass die drei Gruppen (α_{I}, α_{II} und α_{III}) dem Koppschen Gesetze folgen, so wäre diese Schlussfolgerung unberechtigt."

Jena, Oktober 1900.

Bemerkungen
über eine Abhandlung des Herrn J. v. Zawidzki:
Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische.

Von

P. Duhem.

Herr J. v. Zawidzki hat in der genannten Abhandlung sich die Aufgabe gestellt, eine gewisse Formel zu prüfen, welche von Herrn Max Margules im Jahre 1895[1]) mitgeteilt worden ist. Doch scheint er die nachstehende Bemerkung, mit welcher die Abhandlung von Margules schliesst, übersehen zu haben:

„(18. Febr. 1896). Duhems Abhandlung habe ich erst vor kurzem durchsehen können; ich bedaure, sie vorher nicht gekannt zu haben. Der grösste Teil der oben abgeleiteten Beziehungen ist neben vielen anderen in jener 1894 veröffentlichten Arbeit enthalten. Neu sind in dieser Mitteilung nur die in den Abschnitten 7 und 12 ausgeführten Rechnungen."

Somit hat Herr Margules mit grosser Loyalität mir die Priorität der fraglichen Formel zuerkannt; auch Herr Nernst[2]) erkennt diese Priorität an.

Thatsächlich habe ich diese Formel bereits 1887 veröffentlicht in einer Abhandlung[3]) unter dem Titel: „Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles". Im Jahre 1899 habe ich eine Anwendung dieser Formel gemacht in einer Schrift[4]) unter dem Titel: „Quelques remarques sur les mélanges des substances volatiles". Sie wurde weiter behandelt[5]) im Jahre 1894 und neuerdings wieder in meinem „Traité élémentaire de mécanique chimique"[6]).

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **104**, 1243 (1895).

[2]) Theoretische Chemie (2. Aufl.) 118.

[3]) Ann. de l'École normale sup. (3) **4**, 9 (1887).

[4]) Ann. de l'École normale sup. (3) **6**, 153 (1889).

[5]) Dissolutions et mélanges. 3. Mém.: Les mélanges doubles (Trav. et mém. de la faculté de Lille III, D; 1894).

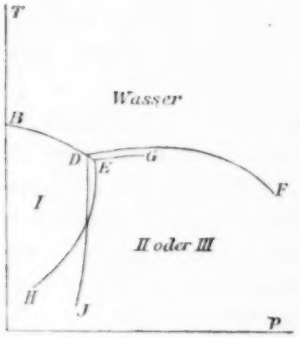
[6]) T. IV, Livre VIII, Chap. VII (1899).

Referate.

84. Über die Grenzen des festen Zustandes IV von G. Tammann (Ann. d. Physik [4] **2**, 1—31. 1900, Berichtigung dazu ebenda 424). Die neuen Versuche, im wesentlichen ebenso wie die früheren (**29**, 371 und **32**, 190) angestellt, beziehen sich ausschliesslich auf das Verhalten des Wassers und haben den Verf. zu dem Schluss geführt, dass dieser Stoff in dem von ihm untersuchten Temperatur-Druckgebiet in vier verschiedenen Zuständen bestehen könne, nämlich als flüssiges Wasser, als gewöhnliches Eis (I) und in Form zweier anderer von ihm neu aufgefundener Eisarten II und III.

Ein in den Kompressionscylinder mit eingeschlossener, passend konstruierter elektromagnetischer Unterbrecher diente zur Prüfung der Viskositätsverhältnisse und damit zur Kontrolle der aus den Druckbeobachtungen erschlossenen Krystallisationspunkte.

Betreffs der Einzelheiten der bis zu Temperaturen von —80° und Drucken von 4000 kg/qcm sich erstreckenden Messungsreihen sei auf das Original verwiesen. Ihre Ergebnisse lassen sich am besten übersehen mit Hilfe des beistehend wiedergegebenen Diagramms, das die Gleichgewichtskurven in der Druck-Temperaturebene zeigte. Es ist darin $B\,D\,E$ die Schmelzkurve von Eis I, $E\,G$ die von II, $D\,F$ die von III (verlängert), $E\,H$ die Umwandlungskurve der Eisarten I und II, $D\,J$ die von I und III, beide letztere weisen bei bestimmter Temperatur einen Maximaldruck auf. Der Tripelpunkt D (Wasser, Eis I und III) liegt bei —22·0° und 2200 kg/qcm, der Tripelpunkt E (Wasser, Eis I und II) bei —22·4° und 2230 kg/qcm, der ferner noch zu erwartende für Wasser, Eis II und III wurde nicht erreicht. Das Maximum der Schmelzkurve $D\,F$ des Eises III berechnet sich durch Extrapolation zu —15·8° und 5040 kg/qcm.



Bei der Umwandlung des Eises I in II, bzw. III tritt eine Volumenabnahme ein, die sich für beide Fälle fast gleich gross ergab, und zwar ziemlich beträchtlich, mit der Temperatur wenig veränderlich, zu 0·17 bis 0·19 ccm für 1 g. Mittels bekannter thermodynamischer Relationen berechnen sich für die beiden Tripelpunkte (für beide fast gleich) die Schmelzwärme von I zu 73, die von III, bezw. II zu 70, die Umwandlungswärme von I in III, bezw. II zu 3 Kal., ferner die Volumänderung beim Schmelzen von III (II) zu + 0·05 ccm, von I zu — 0·14 ccm für 1 g. *Wiedeburg.*

---

85. Theoretische Bestimmung des Verhältnisses von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle aus der Drudeschen Elektronentheorie von

M. Reinganum (Ann. d. Physik [4] **2**, 398—403. 1900). In seiner Elektronentheorie der Metalle (**34**, 125) hat Drude gezeigt, dass man das Verhältnis der thermischen (k) und elektrischen (σ) Leitfähigkeit der Metalle berechnen könne aus der Loschmidtschen absoluten Anzahl der Gasmoleküle im g und dem Thomsonschen Wert des elektrischen Elementarquantums. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung beschränkte sich auf eine solche in der Grössenordnung, da beide Zahlen nur unsicher bekannt sind. Reinganum weist nun darauf hin, dass man sich von ihrer Benutzung frei machen und das genannte Verhältnis ausdrücken könne durch gut bekannte Grössen, nämlich durch die Geschwindigkeit u_H eines Wasserstoffmoleküls und das elektrochemische Äquivalent $\frac{m_H}{2e}$ derart, dass:

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{1}{3T}\left(\frac{m_H u_H^2}{e}\right)^2;$$

danach berechnet sich für 18° $\frac{k}{\sigma} = 0{\cdot}7099.10^{-10}$ (im elektrostatischen *cgs*-System) in glänzender Übereinstimmung mit den neuesten Messungen für eine Reihe von Metallen.

Die wesentlichen Annahmen dabei sind, dass die kinetische Energie eines im Metall beweglichen Elektrons gleich der eines Wasserstoffmoleküls von gleicher Temperatur und ferner seine Ladung gleich der eines einwertigen elektrolytischen Ions, während die speziellen Vorstellungen über die Beweglichkeit der Elektronen eine Nebenrolle spielen. *Wiedeburg.*

---

86. Brechungsexponenten normaler Salzlösungen III. Abh. von C. Bender (Ann. d. Physik [4] **2**, 186—196. 1900). Wie Verf. früher die Brechungsexponenten von Wasser in einem weiten Temperaturbereich für die drei Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ mit dem Pulfrichschen Refraktometer bestimmt hat (vgl. **30**, 718 und **32**, 634), so giebt er hier die ebenso gemessenen Brechungsexponenten einiger KCl-Lösungen, bei deren Ermittelung besonders auch der Einfluss der Verdunstung beachtet wurde. Die benutzten Lösungen enthielten bezüglich 0·5, 1, 2, 3 g Mol. im Liter; die erste konnte im Temperaturbereich von 10—40°, die anderen von 10—70° untersucht werden. Die gemessenen Brechungsexponenten, die mit steigender Temperatur abnehmen, werden zunächst bei jeder einzelnen Lösung für alle drei Farben als Funktionen (2. Grades) der Temperatur durch Formeln dargestellt, und zwar gesondert für den Bereich von 10—40° und 40—70°. Begnügt man sich mit einer Genauigkeit von ± zwei Einheiten der vierten Dezimale, so kann zwischen 15 und 70° im untersuchten Konzentrationsbereich der Brechungsexponent n einer Lösung von μ g Mol. im Liter aus dem der gleichen Temperatur und Farbe entsprechenden Exponenten ν des Wassers (vgl. die früheren Abhandlungen) berechnet werden nach den Formeln:

$$H_\alpha: \quad n = \nu + 0{\cdot}0096895\,\mu - 0{\cdot}00025820\,\mu^2$$
$$H_\beta: \quad n = \nu + 0{\cdot}0101226\,\mu - 0{\cdot}00031855\,\mu^2$$
$$H_\gamma: \quad n = \nu + 0{\cdot}0102895\,\mu - 0{\cdot}00031761\,\mu^2$$

Das Gebiet unterhalb 15° bedarf noch spezieller Untersuchung.

Die Molekularrefraktion des KCl, unter Annahme additiven Verhaltens der Lösungsbestandteile berechnet, nimmt mit wachsendem μ etwas zu, dann wieder

langsam ab, von der Temperatur wird sie wenig beeinflusst, der Brechungsexponent ergiebt sich für H_α bei 15° zu rund 1·5, daraus weiter der des K zu rund 1·2. *Wiedeburg.*

---

87. Über die Additivität der Atomwärmen von St. Meyer (Ann. d. Physik [4] **2**, 135—140. 1900). Verf. hat kürzlich (**34**, 127) an einer Reihe von *Cu*-Verbindungen gezeigt, dass bei solchen Verbindungen, die unter Volumenkontraktion sich bilden, der Molekularmagnetismus gegenüber der Summe der Atommagnetismen vergrössert ist, im Fall einer Volumendilatation verkleinert. Er weist nun darauf hin, dass ein analoger Satz auch für die Molekularwärme von Verbindungen gilt: Ist das Molekularvolumen einer solchen $\frac{\text{kleiner}}{\text{grösser}}$ als die Summe der Atomvolumina, so ist auch die Molekularwärme $\frac{\text{kleiner}}{\text{grösser}}$ als die Summe der Atomwärmen. Der Satz ergiebt sich aus der Zusammenstellung der bisher vorliegenden Bestimmungen, namentlich auch für eine Reihe von Oxyden, wobei für O das Atomvolumen zu 8, die Atomwärme zu 4·9 angenommen ist. Man wird also streng additive Zusammensetzung der Molekularwärme aus den Atomwärmen (genaue Erfüllung des Joule-Kopp-Neumannschen Gesetzes) nur da erwarten dürfen, wo auch das Molekularvolumen sich mindestens annähernd additiv aus den Atomvolumina berechnet. Das ist auch bei der Berechnung des obigen Wertes der Atomwärme von O berücksichtigt. Nachzuprüfende Ausnahmen vom gedachten Satz zeigen SnS_2, B_2O_3, Bi_2O_3. *Wiedeburg.*

---

88. Über anomale elektromagnetische Rotationsdispersion von A. Schmauss (Münch. Inaug.-Diss.; Ann. d. Physik [4] **2**, 280—294. 1900). Durch genaue Messungen der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene in alkoholischen Lösungen von Fuchsin, Cyanin, Eosin und Naphtalinrot, sowie in Didymglas wurde nachgewiesen, dass für deren Dispersion bei solchen absorbierenden Stoffen dasselbe gilt wie für die Dispersion des Brechungsexponenten: Das im allgemeinen zu beobachtende Ansteigen der Drehung mit abnehmender Wellenlänge wird bei Annäherung an ein Absorptionsgebiet durch eine Abnahme unterbrochen, die dann durch ein Minimum hindurch wieder in Ansteigen übergeht; die Anomalie ist um so ausgeprägter, je schmaler und schärfer der Absorptionsstreifen, wächst natürlich auch mit zunehmender Konzentration der Lösung. *Wiedeburg.*

---

89. Das Verhalten des „Radiums" bei tiefer Temperatur von O. Behrendsen (Ann. d. Physik [4] **2**, 335—337. 1900). Im Anschluss an frühere Versuche (**32**, 408) wurde auch für ein (wenig empfindliches) Radiumpräparat nachgewiesen, dass die zu einer Entladung elektrisch geladener Körper führende Wirkung seiner Strahlung sehr merklich abnimmt bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft. *Wiedeburg.*

---

90. Über die Dicke der Übergangsschichten (couches de passage) und die Wirkungsweite der Molekularkräfte von G. Quincke (Ann. d. Physik [4] **2**, 414—420. 1900). Polemik gegen die von G. Vincent (**33**, 760) vertretene Auffassung von der Konstitution sehr dünner Schichten. *Wiedeburg.*

---

91. Über das Bandenspektrum des Aluminiums von G. A. Hemsalech (Ann. d. Physik [4] **2**, 331—334. 1900). Auf Grund eigener Versuche (vgl. **33**, 364) schliesst sich Verf. der Ansicht von Arons (**34**, 120) an, dass ein von diesem am Lichtbogen zwischen *Al*-Elektroden beobachtetes, auch sonst schon bekanntes Bandenspektrum dem Metall selbst zukomme und nicht dem Oxyd, wie das von anderen behauptet worden ist. *Wiedeburg.*

---

92. Über den Einfluss kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spektrum II. Mitteilung von P. Lewis (Ann. d. Physik [4] **2**, 447—458. 1900). Fortsetzung früherer Versuche, über die **34**, 632 berichtet ist. Die Messungen an Wasserstoff wurden unter Anwendung innerer Elektroden (aus Eisen) wiederholt und zeigten, dass die Art der Änderung der Helligkeit mit dem Gasdruck abhängt von der Art der elektrischen Erregung. Die weiteren Versuche betreffen die Intensitätsänderung verschiedener Teile des Stickstoffspektrums bei verschieden starkem Zusatz von Quecksilberdampf, Sauerstoff und Wasserdampf. Stets bewirkten auch schon geringe Beimengungen eine wesentliche Helligkeitsabnahme. Schwefel- und Joddampf dagegen zeigten sich ohne Einfluss.

Bei Quecksilberzusatz zum Stickstoff ist eine chemische Verbindung zwischen beiden anzunehmen.

In einer folgenden Abhandlung: **Über Fluorescenz und Nachleuchten bei der elektrischen Entladung in Stickstoff** (ebenda 459—468) führt Verfasser eine eigentümliche, starke, grünblaue Fluorescenz von Glasröhren, in denen Stickstoff elektrisch erregt wurde, auf geringe Spuren von Sauerstoff zurück, die durch Zersetzung des kondensierten Wasserdampfes entstehen und in der Strahlung des Stickstoffs gewisse ultraviolette fluorescenzerregende Banden auftreten lassen. Auch das näher beschriebene Nachleuchten des Stickstoffs scheint durch solche geringe Sauerstoffbeimengungen bedingt zu sein. *Wiedeburg.*

---

93. Über die Wärmeleitung verdünnter Gase von E. Gehrcke mit einer Einleitung von E. Warburg (Ann. d. Physik [4] **2**, 102—114. 1900). Die Versuche von v. Smoluchowski (**26**, 743 und **27**, 679), die zum erstenmal das Auftreten eines Temperatursprungs an der Grenzfläche Wand-Gas bei der Wärmeleitung durch letzteres nachgewiesen haben, sind im Warburgschen Institut mit verbesserter Anordnung fortgesetzt worden und haben für das Verhältnis des den Temperatursprung messenden Koëffizienten γ zur freien Weglänge λ der Gasmoleküle etwas andere Werte ergeben, nämlich für Luft 1·83, für H_2 5·70 gegen 1·70, bezw. 6·96 früher. *Wiedeburg.*

---

94. Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in der Zeit vom Februar 1899 bis Februar 1900 (Ztschr. f. Instr.-Kunde **20**, 140—150 und 172—186). Auch dieser Jahresbericht entwirft wieder ein reichhaltiges interessantes Bild von der stetig fortschreitenden, vielseitigen Thätigkeit der Reichsanstalt; ein näheres Eingehen ist wohl dadurch unnötig gemacht, dass über die Arbeiten, soweit sie für die physikalische Chemie in Betracht kommen, nach den speziellen Veröffentlichungen hier so wie so berichtet wird. *Wiedeburg.*

---

95. Über die osmotische Theorie der galvanischen Elemente von M. Couette (Journ. de Phys. [3] **9**, 200—208 und 269—279. 1900). Da die osmotische Theorie der elektromotorischen Kräfte in Deutschland „fast klassisch" geworden sei und auch in Frankreich jetzt mehr Beachtung finde, giebt Verf. eine übersichtliche Darstellung derselben, konstatiert die Widersprüche, die zwischen ihren Ergebnissen und den aus der bekannten Anschauung von Pellat folgenden bestehen, kann sich aber nicht entschliessen, letztere Anschauung zu verwerfen. *Wiedeburg.*

---

96. Gasometrischer Apparat von Job (Journ. de Phys. [3] **9**, 347—349. 1900). Der kleine Apparat soll dazu dienen, die Stärke der bei irgend einem physikalischen oder chemischen Vorgang eintretenden Gasentwickelung oder -absorption zu messen durch die Druckänderung, die sie in einem geschlossenen Gefäss bei konstanter Temperatur erzeugt. Der Hals eines kleinen, mit angesetztem offenen Quecksilbermanometer versehenen Glaskolbens ist verschlossen durch eine eingeschliffene bürettenähnliche Glasröhre, die die bei dem betreffenden Vorgang benutzte Flüssigkeit enthält; man kann diese in den Kolben ausfliessen lassen durch passende Drehung des die Röhre verschliessenden hohlen Glashahnes, wobei mittels zweier feiner Öffnungen in der Röhren- und der Hahnwand der Druckausgleich zwischen dem Inneren des Kolbens und der in ihm hängenden Röhre bewirkt wird. *Wiedeburg.*

---

97. Über ein neues Gasometer mit konstantem und beliebig einzustellendem Druck von J. Riban (Journ. de Phys. [3] **9**, 343—347. 1900). Bei diesem äusserlich den üblichen tragbaren Gasometern ähnlich gestalteten Apparat ist der untere (Gas-) Behälter durch eine horizontale, schwach nach oben konische Scheidewand in zwei ungleiche Teile geteilt, die mit einander durch zwei kurze, in den oberen kleineren Teil vertikal hineinreichende Röhren in Verbindung stehen. Das Füllwasser gelangt aus dem oberen Reservoir zunächst in die obere kleinere Abteilung des unteren Behälters und fliesst von da durch die eine der beiden Röhren in die untere Abteilung ab, während aus dieser das verdrängte Gas durch die andere Röhre in die obere Abteilung und von da durch einen Hahn nach aussen übertritt. Hält man in dem oberen Reservoir das Niveau des Wassers durch beständigen Zu- und Abfluss konstant, so ist, da durch die beschriebene Vorrichtung auch das Niveau in der oberen Abteilung des Gasbehälters immer dasselbe bleibt, der Druck, unter dem das Gas ausströmt, konstant. Seine Höhe kann beliebig messbar eingestellt werden, da das obere Reservoir an drei Gleitstangen vertikal verschiebbar und mit dem unteren durch einen Gummischlauch verbunden ist.

Einfache Vorrichtungen verhindern ferner, dass bei einer Neufüllung des Gasometers Reste der alten Gasfüllung in den Biegungen der Wasserstandsröhren verbleiben. Auch können die unvermeidlichen Temperaturschwankungen kein Entweichen von Gas oder Eindringen von Luft bewirken. *Wiedeburg.*

---

98. Über den inneren Widerstand des Westonelementes von J. Klemenčič (Ann. d. Physik [4] **2**, 848—853. 1900). Die Kadmium-Normalelemente der European Weston Electrical Instrument Co (Westonelemente) mit einer bei 4° kon-

zentrierten Kadmiumsulfatlösung ohne überschüssige Krystalle besitzen einen verhältnismässig geringen inneren Widerstand, wie er früher schon vom Verf. als wünschenswert bezeichnet wurde (**27**, 670); Messungen ergaben ihn zu etwa 160 Ohm; dabei steigt er im Lauf der Zeit nur wenig an, weniger als der von Elementen, die nach den Vorschriften der Reichsanstalt mit überschüssigen Krystallen versehen sind; besonders stark zeigte sich der zeitliche Anstieg bei dem an sich wesentlich höheren Widerstand von Clarkelementen, der auch durch mässige Erwärmung schon eine Erniedrigung seines einer bestimmten Temperatur entsprechenden Wertes erfährt. *Wiedeburg.*

---

99. **Elektromotorische Kraft des Westonelements, Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn W. Marek** von E. Cohen (Ann. d. Physik [4] **2**, 863—864. 1900). Aus Anlass der von Marek (**34**, 124) veröffentlichten Tabelle für die elektromotorische Kraft des Weston-Elements weist Verf. auf die von ihm dann in dieser Zeitschrift **34**, 621 näher behandelten Verhältnisse hin, die eine gewisse Beschränkung in der Brauchbarkeit des Elements bedingen. *Wiedeburg.*

---

100. **Über Elektrizitätszerstreuung in der Luft** von J. Elster und H. Geitel (Ann. d. Physik [4] **2**, 425—446. 1900). Mittels eines einfachen Apparates, dessen Konstruktion sich an die des Exnerschen Aluminiumblattelektroskops anlehnt, lässt sich die Geschwindigkeit messen, mit der die elektrische Ladung eines isolierten Leiters durch die Wirkung der ihn umgebenden Luft zerstreut wird.

Nach den von den Verff. gesammelten Erfahrungen wird diese Zerstreuung nicht etwa durch Staub, Rauch und Nebel begünstigt, sondern zeigt sich im Gegenteil um so stärker, je klarer die Luft ist. Laboratoriumsversuche mit künstlich erzeugter Trübung der Luft ergaben gleichfalls eine starke Verminderung der Zerstreuung beim Auftreten der Trübung. Man wird zur Erklärung annehmen, dass die Zerstreuung auf einer wahren elektrischen Leitfähigkeit der reinen Luft beruht, und diese durch Ionen irgendwelcher Art bedingt ist, deren Geschwindigkeit dann durch mit ihnen verbundene Staubteilchen oder Nebeltröpfchen (vgl. dazu Townsend **27**, 682) wesentlich herabgesetzt wird. Durch diese Annahme erklärt sich auch die Steigerung der Zerstreuung, die man beobachtet, wenn in der Nähe des geladenen Körpers elektrische Kräfte wirken derart, dass der Zutritt der entgegengesetzt geladenen Ionen zum Körper begünstigt wird. Das Vorhandensein von Ionen in der Luft ergiebt sich ferner daraus, dass im Inneren eines geladenen Drahtkäfigs eine entgegengesetzte Elektrisierung der Luft nachgewiesen werden konnte. Die Ursache der Ionisierung anlangend, weisen die Verff. darauf hin, dass diese vielleicht besonders in den höchsten atmosphärischen Schichten erfolgt unter dem Einfluss absorbierter ultravioletter Sonnenstrahlung (nach Lenard **34**, 125) oder von der Sonne ausgehender Kathodenstrahlen (nach Birkeland) und sich von dort aus nach den tieferen Schichten verbreitet. *Wiedeburg.*

---

101. **Über das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektrizität** von E. Riecke (Ann. d. Physik [4] **2**, 835—842. 1900). In Wied. Ann. **66** hat Riecke eine kinetische Theorie des galvanischen und thermischen Verhaltens der Metalle gegeben, der die später von Drude (**34**, 125) aus-

gearbeitete sehr ähnlich ist, nur dass dieser gewisse (neuerdings von Reinganum (Ref. 85) hervorgehobene) vereinfachende Annahmen macht. Diese führt jetzt Riecke auch in seine Theorie ein und bespricht näher, inwieweit dann deren Ergebnisse bezüglich der Leitfähigkeiten mit denen der Drudeschen Theorie und mit der Erfahrung übereinstimmen. *Wiedeburg.*

---

102. Über das Spektrum des Radiums von C. Runge (Ann. d. Physik [4] **2**, 742—745. 1900). Verf. hat, wie schon früher Demarçay (**33**, 507) nur wesentlich genauer als dieser, das Funkenspektrum von radioaktivem Chlorbaryum (auch Brombaryum) untersucht, konnte dabei nicht wie Demarçay 15, sondern nur 3 neue Linien nachweisen, aus deren Auftreten man auf das Vorhandensein des Radiums schliessen kann. Ein „Polonium"-Präparat zeigte keine neuen Linien. *Wiedeburg.*

---

103. Über das Luftthermometer bei hohen Temperaturen von L. Holborn und A. Day (Wied. Ann. **68**, 817—852 1899 und Ann. d. Physik [4] **2**, 505—545. 1900). Die in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Versuche, die gewissermassen die Fortsetzung der früheren von Holborn und Wien (**11**, 131) bilden, hatten zunächst den Zweck, die für hohe Temperaturen geeignete Konstruktion eines Gasthermometers zu ermitteln. Nachdem Gefässe aus Porzellan mit oder ohne innere Glasur sich besonders bei Wasserstoff-, aber auch bei Stickstofffüllung als wenig zuverlässig erwiesen hatten, wurde ein solches aus Platin-Iridium (20% Ir, später ein anderes mit 10% Ir) hergestellt, das mit Stickstoff gefüllt und elektrisch geheizt (stromdurchflossene Nickelspule auf Thonrohr) auch nach Erwärmung bis über 1100° keine Veränderung seiner Angaben in niedrigen Temperaturen zeigte und deshalb zur Aichung eines Thermoelements aus Platin und Platinrhodium benutzt werden konnte.

Um die Temperaturberechnung mit solchem Stickstoffthermometer sicherer zu gestalten, wurde in besonderen Versuchen die thermische Ausdehnung des Gefässmaterials $80\,Pt + 20\,Ir$ in hohen Temperaturen gemessen; es ergab sich (bis 1000° gültig) die relative Ausdehnung von 0° ab gleich $(8198\,t + 1{\cdot}418\,t^2)\,10^{-9}$; für reines Platin fand sich ebenso: $(8889\,t + 1{\cdot}274\,t^2)\,10^{-9}$. An das Stickstoffthermometer sind ferner verschiedene in hohen Temperaturen brauchbare Thermoelemente (ausser $Pt - 90\,Pt$, $10\,Ih$ noch indirekt $Pt - 90\,Pt$, $10\,Ru$, $Pt - Ir$, $Pt - Rh$) angeschlossen, für die die elektromotorische Kraft als Funktion zweiten Grades der Temperatur dargestellt wird.

Um die Aichung und Kontrolle von Thermoelementen unabhängig zu machen vom Gebrauch des Gasthermometers, wurden eine Reihe Schmelzpunkte von Metallen zwischen 300 und 1100° festgelegt, entweder indem ein 1 cm langer Draht des betreffenden Metalls in die Lötstelle des Thermoelementes eingefügt und die Thermokraft im Augenblick des Durchschmelzens beobachtet, oder aber meist, indem eine grössere Menge des Metalls in einem Tiegel geschmolzen wurde, in den das Thermoelement, durch ein Porzellanrohr geschützt, hineinragte. Dabei wurde die bei Heizung durch einen elektrischen Ofen oder Abkühlung am ehesten stationäre Temperatur ermittelt. Bei Silber und Kupfer fand der Einfluss des Luftsauerstoffs auf den Schmelzpunkt nähere Untersuchung. Die Ergebnisse für reine Metalle sind folgende:

Cd	*Pb*	*Zn*	*Sb*	*Al*	*Ag* in Luft	*Ag* rein
321·7	326·9	419·0	630·6	657	955	961·5
	Au		*Cu* in Luft		*Cu* rein	
	1064·0		1064·9		1084·1.	

Diese Werte stimmen mit den von Heycock und Neville (**17**, 185), sowie von Callendar (**32**, 639) gegebenen ziemlich gut überein.

Die Verff. besprechen schliesslich noch näher die bei der Messung hoher Temperaturen mit Thermoelementen zu beachtenden Umstände und die Genauigkeit, die man dabei erreichen kann. Sie beträgt in Temperaturen bis 1150° ungefähr 1°. *Wiedeburg.*

---

104. Über die magnetische Kraft der Atome von R. Lang (Ann. d. Physik [4] **2**, 483—494. 1900). Richarz hat früher darauf hingewiesen (**14**, 551), dass man das magnetische Moment von Eisen der Grössenordnung nach mit dem beobachteten Wert übereinstimmend berechnen kann, wenn man es sich denkt herrührend von Rotationen der elektrischen Valenzladungen der Eisenatome. Jedes rotierende Ion ist äquivalent einem Kreisstrom, dessen Stärke sich aus der Valenzladung und der Umlaufsdauer T und dessen Fläche sich aus dem Bahndurchmesser δ berechnet. Das Produkt aus Stromstärke und Fläche in die Anzahl der Ionen giebt das magnetische Moment. Richarz setzte $T = 10^{-14}$ sek. und $\delta = 10^{-8}$ cm. Lang zeigt nun zunächst, dass man mit demselben Erfolg $T = 10^{-19}$ sek. und $\delta = 10^{-9}$ cm annehmen kann. Die Thatsache, dass die Atommagnetismen von *Ni*, *Co*, *Fe*, *Mn* nach den Messungen an Salzlösungen sich wie 2 : 4 : 5 : 6 verhalten (vgl. Jäger u. Meyer **26**, 366), könne man erklären durch die Annahme, dass für die berechneten Kreisläufe nur die freien Valenzladungen in Betracht kommen, die bei diesen Verbindungen sehr wohl in diesem Verhältnis untereinander stehen könnten. Die Bahngeschwindigkeit der Valenzladungen ergiebt sich zu $\frac{\pi\delta}{T} = 10^{10}$ cm sek.$^{-1}$, also von der Grössenordnung der Kathodenstrahlengeschwindigkeit, so dass man die rotierenden (negativen) Teilchen mit den in den Kathodenstrahlen beweglichen identifizieren kann. Wenn ferner δ^3 sich kleiner als das Atomvolumen ergiebt, so hängt das vielleicht damit zusammen, dass die magnetischen Stoffe sich gerade durch besonders kleines Atomvolumen auszeichnen (Königsberger **29**, 371).

Aus seinen Anschauungen erklärt Lang ferner noch den Paramagnetismus des Sauerstoffs und das Bestehen der Meyerschen Sätze (**32**, 409) über die Beziehung zwischen Atom- und Molekularmagnetismus, endlich die von Hurmuzescu (1895) nachgewiesene elektromotorische Kraft der Magnetisierung: in der Richtung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien (in der Bahnebene) können die beweglichen Teilchen aus dem magnetisierten Körper austreten und an seiner Oberfläche eine Potentialdifferenz herstellen. *Wiedeburg.*

---

105. Notiz über die Theorie des Lösungsdruckes von S. R. Milner (Phil. Mag. (5) **49**, 417—423. 1900). Verf. hält die übliche Herleitung der Nernstschen Formel für die Potentialdifferenz an einer umkehrbaren Elektrode für nicht befriedigend und giebt eine andere, indem er von der Betrachtung eines Konzentrationselementes ausgeht und dabei, um die Vorgänge in diesem vollkommen umkehrbar zu gestalten, zwischen die beiden Lösungen verschiedener Konzentration

eine nur für das Anion durchlässige Wand eingeschaltet denkt. Mit Rücksicht auf die von Lehfeldt (**32**, 360) erhobenen Einwände betont er, dass die elektrolytische Lösungstension unter Umständen nur als Integrationkonstante ohne direkte physikalische Bedeutung anzusehen sei (vgl. den inzwischen erschienenen Aufsatz von Krüger (**35**, 18). *Wiedeburg.*

---

106. Über den Streit hinsichtlich der Voltaschen Kontaktkraft von O. Lodge (Phil. Mag. (5) **49**, 351—383 und 454—475. 1900). Die inhaltreiche, lebhaft geschriebene Abhandlung, ursprünglich als Presidential Address der Physical Society für 1900 erschienen, giebt eine gute Übersicht über alle die Streitfragen hinsichtlich der Voltaschen Kontaktkraft und der damit in Zusammenhang gebrachten Erscheinungen, die in den letzten Jahrzehnten namentlich in England erörtert worden sind. Lodge, der sich früher selbst schon zu diesen Fragen geäussert hat (1885/86), wendet sich insbesondere gegen die Ansichten Lord Kelvins, die dieser kürzlich wieder in einem Vortrag (**27**, 685) dargelegt hat. Er bespricht zunächst den Zusammenhang der verschiedenen für die thermoelektrischen Erscheinungen charakteristischen messbaren Grössen und hebt hervor, dass man nicht berechtigt sei, die thermoelektromotorische Kraft als Änderung der Voltaschen Kontaktkraft mit der Temperatur anzusehen, ebensowenig, die Voltakraft zu berechnen aus der bei der Legierung der betreffenden beiden Metalle auftretenden Wärmetönung. Denn ihr wesentlicher Sitz sei eben nicht die Berührungsfläche der beiden Metalle miteinander, sondern ihre freien Oberflächen, d. h. Berührungsflächen mit dem umgebenden Gas, dessen Einfluss aus den neuen Versuchen von Spiers (**34**, 126) sich ergiebt. Lodge setzt dann näher auch in zahlenmässiger Rechnung auseinander, wie er sich die Voltakraft durch die Anlagerung des elektrisch negativen Sauerstoffs an die Metalloberflächen entstanden denkt, giebt eine Übersicht über Nernsts osmotische Theorie der galvanischen Ketten und dehnt dann diese letzteren Betrachtungen unter Annahme der „Elektronen" oder „Korpuskeln" auf diejenigen Potentialdifferenzen aus, die in rein metallischen Leitern auftreten und die thermoelektrischen Erscheinungen bedingen, eine Anschauung, die sich mit der von Riecke und Drude (**34**, 125) vertretenen nahe berührt. *Wiedeburg.*

---

107. Die Umkehrbarkeit Voltascher Zellen von T. S. Moore (Phil. Mag. [5] **49**, 491—496. 1900). Nach der Kompensationsmethode wurde für verschiedene Zellen die Klemmspannung gemessen, zunächst wenn sie offen, dann wenn sie durch einen bestimmten Widerstand geschlossen waren, und zwar einmal selbst Strom lieferten, ein anderes Mal infolge Gegenschaltung einer gegebenen elektromotorischen Kraft von einem entgegengesetzten Strom durchflossen wurden. Stimmen die zwei Werte für den inneren Widerstand der Zelle, die man aus diesen Messungen berechnen kann unter der Voraussetzung, ihre elektromotorische Kraft sei immer dieselbe, mit einander überein, so ist damit die Umkehrbarkeit der Zelle nachgewiesen. Bei den untersuchten Zellen: *Cu* und *Zn*, bezw. *Cu* und *Cd* in Lösungen ihrer Sulfate, bezw. Chloride, ferner Clarkelement traf dies in genügendem Masse zu. *Wiedeburg.*

---

108. Die Bildungswärme von Legierungen von J. B. Taylor (Phil. Mag. (5) **50**, 37—43. 1900). An Legierungen wurden untersucht solche von *Pb* mit *Sn*, *Bi* und *Zn*, sowie von *Zn* mit *Sn* und *Hg*. Ihre Bildungswärme wurde bestimmt als Differenz der Lösungswärmen der blossen Metallmischung und der Legierung in Quecksilber; dazu diente ein passendes kleines Kalorimeter aus dünnwandigem Glas. Die Temperaturänderungen (Grössenordnung 1°) wurden meist bis auf $^1/_{1000}{}^0$ bestimmt. Die Ergebnisse sind folgende:

Legierung	*PbZn*	*PbBi*	*ZnSn*	*PbSn*			
	Zn 1·6%, 23·9%	*Pb* 5·6%	*Zn* 8·3%	*Sn* 90%,	61·8%,	21%,	5%, 2%
Bildungswärme für 1 g Legierung	− 5·8	− 3·5	+ 3·8	+ 6·1	+ 3·9	+ 1·9	− 0·8	− 1·1	− 1·0

Die daraus nach Lord Kelvins Anschauung (**27**, 685) berechneten Voltaschen Kontaktkräfte stimmen der Grössenordnung nach mit den beobachteten überein. *Wiedeburg.*

---

109. Die relativen Effusionsgeschwindigkeiten von Argon, Helium und einigen anderen Gasen von F. G. Donnan (Phil. Mag. [5] **49**, 423—446. 1900). Mit einem Apparat, der besonders zur Untersuchung kleiner Mengen der seltenen Gase geeignet war, hat Verf. die Effusionsgeschwindigkeiten von *A*, *He*, H_2, N_2, *CO*, CO_2, $(CN)_2$ bezogen auf die von O_2 bestimmt und bespricht nun die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Abweichungen von dem bekannten einfachen Gesetz, das eine umgekehrte Proportionalität der Effusionsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel aus der Dichte verlangt. Solche Abweichungen können nach der vom Verf. näher dargelegten Theorie der Erscheinung eintreten dadurch, dass 1. ein Einfluss der Reibung auftritt, 2. die Zustandsänderung des Gases beim Ausströmen nicht isothermisch, sondern etwa adiabatisch erfolgt, 3. Abweichungen von den Gesetzen der idealen Gase sich merkbar machen. Nachdem der Einfluss der Reibung möglichst eliminiert war, ergaben sich noch Abweichungen von dem einfachen Gesetz bei *A*, CO_2 und *He*; bei *A*, dessen Geschwindigkeit sich um $3^1/_2$% zu hoch ergab, kann man sie qualitativ erklären durch die Annahme adiabatischen Ausströmens auf Grund des hohen Wertes 1·66 für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen dieses Gases. Bei CO_2 und *He* muss man zur Erklärung die Abweichungen von den Gesetzen der idealen Gase heranziehen und dabei insbesondere annehmen, dass *He* bei Ausströmungsversuchen nach der Joule-Thomsonschen Methode ähnlich wie *H* eine Erwärmung zeigen würde.

Wiedeburg.

---

110. Über die Destillation flüssiger Luft und die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phase. I. Teil: **Bei konstantem Druck** von E. C. C. Baly (Phil. Mag. (5) **49**, 517—529. 1900). Während der Verdampfung flüssiger Luft unter Atmosphärendruck wurden von Zeit zu Zeit Messungen ihrer Temperatur mittels eines etwas abgeänderten Wasserstoffthermometers nach Callendar vorgenommen und jedesmal die Zusammensetzung des entwickelten Gasgemisches, in einer zweiten Versuchsreihe die des noch vorhandenen Flüssigkeitsgemisches bestimmt. Zur Ergänzung wurden auch solche Gemische untersucht, die infolge Zusatzes von flüssigem Sauerstoff oder Stickstoff den einen Bestandteil in grossem

Überschuss enthielten, ferner auch die Siedepunkte der beiden einzelnen Gase ermittelt. Aus den Ergebnissen ist folgende abgekürzte Tabelle entnommen, auf Grund deren man aus der Zusammensetzung einer Phase auf die Temperatur schliessen kann.

Temperatur (absolut)		77·54°	80·0°	82·5°	85·0°	87·5°	90·0°	90·96°
Prozentgehalt an Sauerstoff	Gas	0·00	12·00	26·73	44·25	64·85	89·80	100·00
	Flüssigkeit	0·00	33·35	55·94	72·27	85·31	96·15	100·00

Die Beziehung zwischen den zu gleicher Temperatur gehörigen Gewichtsverhältnissen der beiden Bestandteile in der Flüssigkeit (r) und im Gas (r') lässt sich gut durch die von Lehfeldt (**19,** 185 und **27,** 686) aufgestellte Formel ausdrücken:

$$\log r' = a + b \log r,$$

wo a und b Konstanten.

Um ferner die Dampfspannungskurve für Sauerstoff und Stickstoff einzeln festzulegen (durch Bezugnahme auf die des Wassers nach Ramsay und Youngs Methode), wurde noch der Dampfdruck des Stickstoffs beim Siedepunkt des Sauerstoffs 90·96° abs. bestimmt zu 2805·4 mm *Hg* und der des Sauerstoffs im siedenden (aber sich sehr leicht überhitzenden) Stickstoff bei 78·08° zu 171·7 mm. Die so im Bereich von 77—91° abs. gewonnenen Dampfspannungen sind mit den früheren Messungen von Olszewski (1884) und Estreicher (**19,** 177) in Tabellen zusammengestellt. Die von Brown (1879) aufgestellte Beziehung:

$$\frac{r'}{r} = \frac{P_O}{P_N},$$

wo P_O und P_N die Dampfspannungen von Sauerstoff und Stickstoff bei der Temperatur, auf die sich r' und r beziehen, zeigt sich nicht bestätigt. *Wiedeburg.*

---

111. Bemerkungen über das Gesetz der vollkommenen Strahlung von Lord Rayleigh (Phil. Mag. (5) **49,** 539—540. 1900). An Stelle der Wienschen Formel $c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda \vartheta}}$ für die zur Wellenlänge λ und der absoluten Temperatur ϑ gehörige Strahlungsenergie eines „vollkommen schwarzen" Körpers schlägt Lord Rayleigh den Ausdruck $c_1 \vartheta \lambda^{-4} e^{-\frac{c_2}{\lambda \vartheta}}$ vor, der gleichfalls den von Wien aufgestellten allgemeinen Bedingungen genügt. *Wiedeburg.*

---

112. Über den Potentialfall und die Dissociation in Flammengasen von E. Marx (Ann. der. Physik (4) **2,** 768—797. 1900). **Über das Hallsche Phänomen in Flammengasen** von demselben (ebenda 798—834). In der ersten Arbeit wird für eine mit zerstäubter Salzlösung gespeiste Leuchtgasflamme die Potentialverteilung zwischen den netzförmigen Elektroden eines die Flamme durchsetzenden elektrischen Stromes bestimmt. Wird durch passende Regulierung der Flammenstellung die Temperatur der Anode bei ziemlich konstanter Temperatur der Kathode schrittweise erniedrigt, so nimmt das Potentialgefälle, also auch die Dichte der freien Elektrizität, an der Anode zu, an der Kathode ab. Verfasser erörtert nun die Voraussetzungen, unter denen man die Geschwindigkeiten der Flammengasionen auf Grund der von J. J. Thomson (**30,** 153) gegebenen Theorie der Elektrizitätsleitung in Gasen berechnen kann aus Stromstärke und Potentialge-

fälle: Zunächst einmal muss man annehmen können, dass die Dissociation hauptsächlich im Volumen der Flamme und nicht an der Oberfläche der Elektroden ihren Sitz hat, ferner muss Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und elektrischer Kraft gewährleistet erscheinen. Beides wird am ersten bei geringen elektromotorischen Kräften erfüllt sein. Man wird dabei gut thun, das die Ionen treibende Potentialgefälle an der Kathode klein zu machen, während es an der Anode grösser sein kann, da die positiven Ionen an sich wesentlich langsamer wandern als die negativen. Zu erreichen ist das nach den eingangs erwähnten Versuchen, wenn man die Temperatur der Anode niedriger als die der Kathode hält. Nach diesen Gesichtspunkten wurden mit KCl- und $NaCl$-Lösungen eine Anzahl Messungen durchgeführt und aus ihren Ergebnissen mittels der Thomsonschen Formeln die Geschwindigkeiten der Ionen der Grössenordnung nach berechnet. Sie ergeben sich zu etwa 1000 cm/sec bei einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm für das negative Ion (in Übereinstimmung mit Messungen von Wilson) und zu etwa 300 cm/sec für das positive, d. h. etwa millionenmal grösser als bei den Ionen elektrolytischer Lösungen. Was endlich die Ursache der Dissociation in der Flamme anlangt, so nimmt Verf., da ultraviolette Strahlen sich als einflusslos zeigten, eine Wirkung ultraroter Strahlung auf das infolge Hydrolyse stets vorhandene, auf lange Wellen besonders reagierende OH-Ion an.

Mit derselben Anordnung, die von vornherein für die Untersuchung der Flammenleitung im Magnetfeld eingerichtet war, wurde dann der Halleffekt gemessen, d. h. die transversale Potentialdifferenz, die bei Erregung des Magnetfeldes sich zeigt an zwei ursprünglich bei Stromdurchgang auf gleichem Potential befindlichen Elektroden. Da der Effekt dem Potentialgefälle des Primärstromes in der Ebene der Sekundärelektroden proportional ist, wurde dieses möglichst gesteigert, indem man wieder wie oben die Temperatur der Anode gegenüber der der Kathode passend niedriger hielt. Es wurde nun durch Messungen bestimmt die Grösse $R = \frac{e/z}{\pi/x}\frac{1}{H}$, wo e die Potentialdifferenz der um z voneinander abstehenden Sekundärelektroden, π/x das Potentialgefälle des Primärstroms inmitten der Flamme, H die Stärke des Magnetfeldes. Nach der Theorie soll (vgl. Donnan 29, 381) diese Grösse konstant sein, nämlich bei vollkommener Dissociation gleich der halben Differenz der Ionengeschwindigkeiten im Potentialgefälle $1 : R = \frac{U-V}{2}$. Messungen bei Einstäubung von 2 norm. KCl-Lösung bestätigten die Konstanz. Ferner zeigte sich, dass, je konzentrierter die eingestäubte Lösung, um so kleiner jene Grösse R (der „Rotationskoëffizient der Äquipotentiallinien") war. Bei der hier angewandten, ziemlich hohen primären Potentialdifferenz (75 Clark) ist nach den in der vorigen Arbeit durchgeführten Betrachtungen Beschleunigung der Ionen unter Wirkung der elektrischen Kraft anzunehmen; thatsächlich ergab Anwendung einer kleinen Potentialdifferenz (3 Clark) einen etwas kleineren Wert für den Rotationskoëffizienten. Der Umstand, dass die Dissociation in der Flamme nicht vollkommen ist, lässt, wie nach der Theorie zu erwarten, den Koëffizienten grösser erscheinen als die halbe Geschwindigkeitsdifferenz. Die oben erwähnte Abnahme des Koëffizienten mit steigender Salzkonzentration erklärt Verf. daraus, dass um so mehr das schneller wandernde Salzkation zur Geltung kommt gegenüber dem in der reinen Flamme anzunehmenden Kation (H?). Der Gang der Änderung lässt sich nach plausibeln Annahmen berechnen. Wurde die Temperatur

der Anode noch weiter als sonst herabgesetzt, das Potentialgefälle hier also gesteigert, so verriet sich die dadurch bewirkte Beschleunigung der Kationen darin, dass der sonst negative Rotationskoëffizient Null wurde, ja das Zeichen wechselte, weil eben die Geschwindigkeit der Kationen U schliesslich im Gegensatz zu sonst die der Anionen V übertraf.

Analog den Messungen an KCl mit anderen Alkalisalzen angestellte Versuche ergaben folgende Werte des Rotationskoëffizienten R (gültig für zweifach normale Lösungen und ziemlich hohe Potentialdifferenz der Primärelektroden wie oben):

	$R \cdot 10^6$	$\sqrt{A} \cdot R \cdot 10^6$
Cs	— 1·72	19·83
Rb	— 2·7	24·95
K	— 3·78	23·64
Na	— 5·06	24·3
Li	— 7·86	20·79

Es ergiebt sich also R nahe umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalles, allgemeiner die Kationengeschwindigkeit zunehmend mit wachsendem Atomgewicht, wie das auch sonst gefunden ist.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Verhältnisse des Halleffektes in Flammengasen sich, auch was seine Grösse anlangt, so ergeben, wie es bei Übertragung der ursprünglich für Elektrolyte ausgebildeten Theorie zu erwarten ist. Bei Elektrolyten selbst dürfte der Effekt, da die massgebende Grösse $U - V$ hier etwa millionenmal geringer ist, kaum messbar sein (vgl. Donnan **29,** 381).

Wiedeburg.

---

113. Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. I. Mitteilung: **Die Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff und Graphit** von F. Streintz (Ber. d. Wiener Akad. Math. Naturw. Kl. **109,** IIa April 1900, Ann. d. Physik (4) **3,** 1—19. 1900). Die bei den Messungen schliesslich benutzte Anordnung war die folgende: Ein massiver Hartgummicylinder von 2·2 cm Durchmesser und gleicher Höhe wurde durch Schnitte parallel der Grundfläche in drei Teile zerlegt, diese unter Zwischenschiebung von zwei Platinstreifen wieder zusammengeschraubt und nun Cylinder und Streifen mit einem Kanal von 0·16 cm Durchmesser axial durchbohrt. In diesem Kanal wurde das zu untersuchende Pulver stark zusammengepresst mittels zweier Stempel, die, aus Stahl mit angesetztem Platin bestehend, gleichzeitig zur Stromzuführung dienten. In der Wheatstoneschen Brücke konnte dann der Widerstand der 1 cm langen, zwischen den Platinstreifen befindlichen Pulversäule, zugleich auch der der Elektrodenpartien gemessen werden. Es geschah das sowohl bei Zimmertemperatur als in einer Kohlensäureätherkältemischung.

Für Platinmohr, dessen Dichte sich aus Gewicht und Volumen zu 11·6 berechnete (also etwa halb so gross wie bei festem Platin) fand sich der spezifische Widerstand, mit Gleichstrom gemessen, zu:

$$w_t = 0{\cdot}92\,(1 + 0{\cdot}00145\,t)\ \text{Ohm}$$

berechnet für 1 m Länge, 1 qmm Querschnitt, während ja für festes Platin etwa $0{\cdot}14\,(1 + 0{\cdot}004\,t)$ gilt.

Amorpher Kohlenstoff wurde aus dem Russ einer Terpentinflamme gewonnen, der durch Schütteln und Kochen mit Äther und Alkohol und durch Glühen

im Wasserstoffstrom gereinigt wurde; Dichte 1·50. Mit Wechselstrom und Telephon gemessen, zeigte sich der Widerstand, weil offenbar, besonders unter der Einwirkung niedriger Temperatur, dauernde Umlagerungen vor sich gingen, sehr veränderlich; schliesslich, als ein stationärer Zustand eingetreten war, fand sich der spezifische Widerstand, wie oben berechnet, zu etwa 40000 Ohm mit einem Temperaturkoëffizienten $= -0{\cdot}01$!

Chemisch reiner, sehr nachgiebiger Graphit (Dichte 3·0 auffallend gross) zeigte, mit Gleichstrom untersucht, zunächst starke Veränderlichkeit seines Widerstandes in Form erheblicher Nachwirkungen von Druck- und Temperaturänderungen. Im stationären Zustand fand sich schliesslich:

$$w_t = 21{\cdot}9\,(1 - 0{\cdot}0013\,t)\ \text{Ohm}.$$

Es steht also das Graphitpulver sowohl hinsichtlich der Grösse als der thermischen Änderung seines Widerstandes den metallischen Leitern näher als der amorphe Kohlenstoff. *Wiedeburg.*

---

114. Über die Bestimmung des metallischen Wärmeleitvermögens und über sein Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit von E. Grüneisen (Berl. Inaug.-Diss.; Ann. d. Physik (4) **3,** 43—74. 1900). Die Versuche sind nach einer mathematisch genau ausgearbeiteten Methode angestellt, bei der in zwei Querschnitten des zu untersuchenden Stabes die Temperaturänderung verfolgt wurde, die bei Bespülen des einen Endquerschnittes mit einem Wasserstrahl eintrat. Ihre Ergebnisse zeigen die bekannte starke Abnahme des Wärmeleitvermögens λ mit steigender Beimischung fremder Stoffe zum Metall (*C*, *Si* u. s. w. zum *Fe*, *As* oder *Ni* zum *Cu*). Gleiches fand sich, aber in stärkerem Masse, für die an denselben Stücken bestimmte elektrische Leitfähigkeit k. Das Verhältnis λ/k zeigte sich also anwachsend mit abnehmenden Leitfähigkeiten, nicht konstant, wie es die Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes verlangen würde.

Wiedeburg.

---

115. Über die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihre Abhängigkeit von der Temperatur (bei tiefen Temperaturen) von P. A. Eckerlein (Münchener Inaug.-Dissert.; Ann. der Physik (4) **3,** 120—154. 1900). Zur Messung diente das Winkelmannsche Verfahren der Abkühlung eines Thermometers in zwei Hüllen von verschiedenen Radien. Behufs Verringerung der Strahlung sollten die Versuche in tiefen Temperaturen vorgenommen werden mittels Kohlensäure-Äthermischung und flüssiger Luft. Als Thermometerflüssigkeit wurde deshalb Petroläther benutzt (nach F. Kohlrausch **23,** 371). Die zur Berechnung der Versuche nötigen Grössen wurden in besonderen Versuchsreihen für tiefe Temperaturen bestimmt und fanden sich:

die wahre Dichte des Petroläthers:

$$d_t = 0{\cdot}6444 - 0{\cdot}000472\,t + 0{\cdot}0000024\,t^2.$$

seine wahre spezifische Wärme:

$$c_t = 0{\cdot}4194 - 0{\cdot}000395\,t - 0{\cdot}00000143\,t^2,$$

(auffällig die Abnahme mit steigender Temperatur wie bei Quecksilber)

dieselbe für das benutzte Glas:

$$c_t = 0{\cdot}1614 + 0{\cdot}000763\,t + 0{\cdot}00000294\,t^2,$$

und für Messing:

$$c_t = 0{\cdot}0890 + 0{\cdot}000316\,t + 0{\cdot}00000103\,t^2.$$

Für die Leitfähigkeiten selbst fanden sich folgende Werte: Leitfähigkeit bei 0° berechnet aus zwei bei tiefen Temperaturen gefundenen Werten und Temperaturkoëffizient γ gültig in tiefen Temperaturen:

	k_0	γ
Luft	0·00004677	0·00362
Wasserstoff	0·0003186	0·00422 (?)
Kohlensäure	0·00003434	0·00352

Die Übereinstimmung der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte von k_0 ist gerade bei Luft noch mangelhaft; die kinetische Theorie berechnet $k_0 = 0{\cdot}0000455$. Die Änderung mit der Temperatur ergiebt sich entsprechend dem Maxwellschen Gesetz nahe proportional der absoluten Temperatur, während nach anderen Versuchen wenigstens für Luft und Wasserstoff in höheren Temperaturen (über dem Eispunkt) die Änderung langsamer, entsprechend dem Clausiusschen Gesetz proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur erfolgt. *Wiedeburg.*

---

116. Über die Härte der Metalle. Über die Elastizität und die Härte von krystallisierter, amorpher und wasserhaltiger Kieselsäure von F. Auerbach (Ann. der Physik (4) **3**, 108—115, bezw. 116—119. 1900). Nach der vom Verf. ausgearbeiteten, auf der Hertzschen Definition der Härte beruhenden absoluten Messmethode wurde, wie früher (**20**, 637) für Gläser und Mineralien, so jetzt für Metalle die Härte zahlenmässig bestimmt. Für die untersuchten Proben sind die Beimischungen fremder Körper möglichst angegeben, von denen, wie auch von der Vorbehandlung des Metalls, die Härte ja wesentlich abhängt. Es ergaben sich folgende Werte der Härte H, denen die Mineralien ungefähr gleicher Härte zugesetzt sind:

Metall	H	Mineral
Stahl (mittelhart)	361	Quarz
Kupfer (hart)	143	Apatit
Bronze	127	
Messing	107	Flussspat
Gold	97	Kalkspat
Kupfer	95	
Silber	91	
Aluminium	52	Borsäure
Blei	10	Gips

In gleicher Weise fand sich für Bergkrystall, Druckrichtung parallel der Axe, 308, senkrecht dazu 230, also im Mittel 269, ferner für isotropen Quarz (durch Schmelzung im elektrischen Ofen gewonnen): 223, endlich für natürlichen Opal (mit 9·7% Wassergehalt): 113. Die Werte sind annähernd proportional denen des ebenfalls bestimmten Eindringungsmoduls. Auffallend ist die geringe Grösse der beiden letzten Werte. Auch die Dichte des amorphen Quarzes (2·23) ergab sich im selben Verhältnis kleiner als die des krystallisierten (2·68). *Wiedeburg.*

---

117. Zur Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte von A. H Bucherer (Ann. der Physik (4) **3**, 204—209. 1900). Verf. berechnet auf thermodynamischem Wege die in ungleichmässig temperierten Elektrolyten auftretenden

Potentialdifferenzen. Zwischen zwei Punkten mit den Temperaturen T_1 und T_2 besteht danach, möglichst allgemein ausgedrückt, die Potentialdifferenz:

$$E = \frac{4{\cdot}35.10^{-5}}{2\gamma} \int_{T_1}^{T_2} (2N-1) \frac{\partial Q}{\partial \log V} \frac{dT}{T},$$

wo γ die Wertigkeit, V das spezifische Volumen der gelösten Substanz, ∂Q die bei isothermer Verdünnung absorbierte Wärme, N die Überführungszahl, und der konstante Faktor sich aus Wärmeäquivalent und elektrochemischem Äquivalent zusammensetzt. Bei Annahme der Gasgesetze für einen vollkommen dissociierten Elektrolyten geht die Formel in die von Duane (**27**, 674) aus Nernsts Theorie gefolgerte über:

$$E = \frac{4{\cdot}35.10^{-5}}{\gamma} \int_{T_1}^{T_2} (2N-1)\, R\, d\, T.$$

Wiedeburg.

---

118. Über die Grenzen des festen Zustandes V von G. Tammann (Ann. d. Physik (4) **3**, 161—194. 1900). In früheren, unter dem gleichen Titel erschienenen Arbeiten (**29**, 371; **30**, 190; **32**, 190) hat Verf. über seine Versuche berichtet, die Gestalt der Temperaturdruckkurven für das Schmelzungs- (oder Umwandlungs-) Gleichgewicht in möglichst weitem Bereich festzulegen. Durch fernere Versuche wurde nun wenigstens für einen Stoff die Änderung der Schmelzwärme und für eine Reihe von Stoffen die Änderung der Schmelzdilatation mit dem Druck bis zu ziemlich hohen Drucken ermittelt.

Die ersteren Messungen bezogen sich auf Benzol, das in der 100 ccm grossen Höhlung eines druckfesten Stahlcylinders von 8·5 kg Gewicht eingeschlossen war und so unter hohen Druck gesetzt werden konnte. Diesen Verhältnissen entsprechend war das kupferne Kalorimeter konstruiert, in dem Wasser als Kalorimeterflüssigkeit diente. Dessen Temperaturänderungen bei der Schmelzung des Benzols, die durch Druckerniedrigung eingeleitet wurde, betrugen etwa 0·5°. Es ergab sich die Schmelzwärme des Benzols im Druckbereich bis 1200 kg/qcm (entsprechend Schmelztemperaturen von 5·4—36·5°) innerhalb der Fehlergrenzen konstant, im Mittel 30·7 g-Kal. in Übereinstimmung mit dem bisher schon bei Atmosphärendruck bekannten Werte.

Die bei der Schmelzung unter beliebigem Druck eintretende Volumenänderung wurde in folgender Weise direkt gemessen. Mit dem den Stoff enthaltenden druckfesten Gefäss war ein Cylinder verbunden, in dem sich ein dichtschliessender Kolben bewegte. Man bestimmte die Verschiebung desselben, die ausgeführt werden musste, um nach vollständiger Schmelzung, bezw. Krystallisation bei konstanter Temperatur den dazu gehörigen Schmelzdruck wieder herzustellen. Die so gemessenen Schmelzdilatationen Δv in ccm/g lassen sich folgendermassen als Funktionen der Schmelztemperatur darstellen:

Bei Benzol bis 55° (Druck bis 2040 kg/qcm):

$$\Delta v = 0{\cdot}1307 - 0{\cdot}00108\ (t - 5{\cdot}43°),$$

darüber hinaus, beobachtet bis 78° (3250 kg), nimmt Δv langsamer ab;

bei Naphtalin bis 138·8° (1776 kg):

$$\Delta v = 0{\cdot}1458 - 0{\cdot}000688\ (t - 80{\cdot}1°);$$

bei Phosphor bis 100·18° (2275 kg):

$$\Delta v = 0{\cdot}01908 - 0{\cdot}000077\ (t - 43{\cdot}9°);$$

bei Dimethyläthylkarbinol bis 30·0° (2515 kg):

$$\Delta v = 0{\cdot}0455 - 0{\cdot}000850\ (t - (-8{\cdot}5°)).$$

Die ersten Glieder vorstehender Formeln geben die Werte der Schmelzdilatation bei dem gleichzeitig ersichtlichen gewöhnlichen Schmelzpunkt, die mit schon vorliegenden Messungen gut stimmen.

Ebenso wurde die Volumänderung bei der Umwandlung des rhombischen Schwefels in monosymmetrischen bestimmt bis 139·9° (1150 kg) konstant zu $\Delta v = 0{\cdot}01395$ ccm/g (von Reicher bei Atmosphärendruck gefunden 0·0126).

Aus Δv und der von den früheren Versuchen her bekannten oder neu bestimmten Änderung der Schmelztemperatur T mit dem Druck p lässt sich nach der Formel $dT/dp = \frac{\Delta v . T}{\mathfrak{A} r}$ die Schmelzwärme r berechnen. Sie findet sich bei Benzol bis 70° konstant in Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen Werte, darüber hinaus zunehmend, bei Naphtalin abnehmend von 34·1—32·5 g-Kal., bei Phosphor konstant zu 5·17 g-Kal., ferner bei Dimethyläthylkarbinol konstant gleich 11·5 g-Kal., ebenso bei Schwefel die Umwandlungswärme zu 2·678 g-Kal.

Bestimmungen der Schmelzkurve für zwei unreine Präparate von Dimethyläthylkarbinol zeigten, dass die durch Beimengungen erzeugte Gefrierpunktserniedrigung mit wachsendem Druck stark zunimmt. Verf. schliesst daraus auf ein Anwachsen der osmotischen Arbeit mit steigendem Druck im Gegensatz zu Hulett (**28,** 629), der eine Abnahme der Schmelzwärme folgerte.

Die Clapeyronsche Differentialgleichung lässt sich unter Annahme konstanter Schmelzwärmen leicht integrieren, wenn man die Veränderlichkeit der Schmelzdilatation Δv wiedergiebt in der Form $\Delta v . T = A_1 - B_1 p$, wo A_1 und B_1 Konstanten. An der Integralgleichung:

$$T - T_0 = \frac{A_1}{R} p + \frac{B_1}{2R} \cdot p^2$$

kann man die Übereinstimmung der verschiedenen Versuchsreihen über Abhängigkeit des T von p und des Δv von p gleichfalls prüfen — mit befriedigendem Erfolge.

Auf Grund seiner Beobachtungsergebnisse: geringe Änderung der Schmelzwärme, verhältnismässig starke der Schmelzdilatation, erklärt Verf. es für unwahrscheinlich, dass beide gleichzeitig Null werden, was ja die Bedingung für das Auftreten eines kritischen Punktes krystallisiert-flüssig und für die Möglichkeit eines kontinuierlichen Überganges zwischen beiden Zuständen wäre. Dagegen geht der vom krystallisierten zu unterscheidende amorph-feste Zustand kontinuierlich in den flüssigen über.

Diesen seinen schon früher (Wied. Ann. **62,** 280. 1897) dargelegten Anschauungen entsprechend ändert Verf. das bekannte Gibbssche Volumenenergiediagramm ab, das die Verteilung eines Stoffes auf die verschiedenen Aggregatzustände beurteilen lässt, und benutzt zur Erläuterung ferner das auch früher schon entworfene Drucktemperaturdiagramm, dass die — freilich erst zu einem kleinen Teile experimentell verfolgten, im übrigen hypothetisch vervollständigten — Gleichgewichtskurven enthält. *Wiedeburg.*

---

119. Über die Spektralgleichung des schwarzen Körpers und des blanken Platins von O. Lummer und E. Jahnke (Ann. der Physik (4) **3,** 283—297. 1900). Um die Abhängigkeit der Strahlungsenergie E eines vollkommen schwarzen Körpers

von Wellenlänge λ und (absoluter) Temperatur T darzustellen, sind schon von verschiedenen Seiten Formeln vorgeschlagen worden, von W. Michelson (1887), W. Wien (**22**, 631), M. Thiesen (Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **2**, 37. 1900). Lord Rayleigh. Es wird deren Herleitung kritisch besprochen und rein formal als allgemeinerer Ausdruck aufgestellt:

$$E = CT^5 (\lambda T)^{-\mu} e^{-\frac{c}{(\lambda T)^\nu}}.$$

Setzt man $\nu = 1$, so ergiebt $\mu = 4$ die Formel von Rayleigh, $\mu = 4{\cdot}5$ die von Thiesen, $\mu = 5$ die von Wien. Ausser durch die Thiesensche Formel werden die neueren Beobachtungen im Gebiet grosser Wellenlängen auch unter der Annahme $\nu = 0{\cdot}9$ und $\mu = 5$ gut dargestellt, während hier die Formeln von Wien und Rayleigh versagen. Aber die Annahme $\nu = 0{\cdot}9$ und $\mu = 5$ führt zu der unwahrscheinlichen Folgerung, dass mit unendlich wachsender Temperatur die Strahlung E jeder Wellenlänge einer endlichen Grenze sich nähere. Für einen nicht vollkommen schwarzen Körper ist in der Formel für E statt 5 allgemeiner p zu setzen; für blankes Platin z. B. $p = 6$. *Wiedeburg.*

---

120. Studien über die Nitrobenzoësäuren von A. F. Holleman (Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **17**, 247—262; 328—334, 335—345. 1898). Die Trennung der drei Nitrobenzoësäuren ist eine sehr schwierige Operation, wie sich aus den Arbeiten von Widnmann ergeben hat. Trennung durch Krystallisation führt nicht leicht zum Ziel; ein zu geringer Unterschied in den Löslichkeiten der Säuren ist nicht die Ursache, da derselbe nach den darüber vorliegenden Litteraturangaben ein deutlich ausgeprägter ist. Verfasser hat es darum unternommen, dem Grund dieser Erscheinung nachzuspüren unter Zugrundelegung der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung.

Es wurde nach bekannten Prinzipien die Löslichkeitserniedrigung für die Kombinationen Ortho + Meta, Ortho + Para, Meta + Para berechnet und sodann experimentell bestimmt. Während nun Rechnung und Versuch in den Fällen Ortho + Para und Meta + Para gute Übereinstimmung zeigten, und die vorher berechnete Löslichkeitserniedrigung eintrat, ergab sich in dem Falle Ortho + Meta eine deutlich ausgesprochene Löslichkeitserhöhung, welche auch bei Ortho + Meta + Para eintritt. Diese Erhöhung weist nun nach Le Blancs und Noyes Versuchen auf eine Verbindung, resp. feste Lösung der gelösten Substanzen hin, und das Eintreten einer solchen erklärt die Schwierigkeit, mit welcher sich die betreffenden Säuren durch Krystallisation trennen lassen.

In der zweiten Abhandlung über denselben Gegenstand wird gezeigt, dass bei der Fällung eines Gemisches der Ortho- und Metasäure, sowie bei der Krystallisation aus Wasser oder Äther die nämlichen Verhältnisse obwalten: es tritt stets eine Erhöhung der Löslichkeit im System Ortho + Meta ein. *E. Cohen.*

---

121. Zusatz zu der Arbeit: „Über einen Apparat zur Dichtebestimmung von pulverförmigen Substanzen von G. J. W. Bremer (Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **17**, 405—406. 1898). Der Verfasser ist auf die Volumenometer von Paalzow und Baumhauer aufmerksam gemacht worden, welche dem von ihm beschriebenen Apparat ähnlich sind. Er weist auf die praktischen Vorteile seines Apparates hin. *E. Cohen.*

122. Über die Herstellung optisch leerer Flüssigkeiten von W. Spring (Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **18**, 153—168. 1898). Tyndall hat seinerzeit gezeigt, dass Gase optisch leer werden, wenn man dieselben durch einen Wattebausch filtriert.

Als Lallemand kurze Zeit darauf versuchte, durch Destillation optisch leere Flüssigkeiten darzustellen, gelang ihm dieses in keiner Weise; dieser Misserfolg führte ihn zu der Auffassung, dass das Licht sich in den brechenden Medien auch seitlich fortpflanzen kann.

Soret versuchte, diese Deutung zu widerlegen, indem er zeigte, dass wiederholte Destillationen den Lichtschein, welchen die nach Tyndalls Methode betrachteten Flüssigkeiten zeigen, schwächen. Es gelang indessen nicht, eine vollkommen optisch leere Flüssigkeit darzustellen. Ob dieses überhaupt möglich wäre, blieb somit eine offene Frage, zu deren Lösung Spring nun neue Versuche angestellt hat.

Es wurde mit Wasser, sowie mit verschiedenen organischen Substanzen gearbeitet; die Destillation wurde mit denselben Fürsorgen, wie Stas sie verwandte bei der Herstellung von Körpern, welche bei spektroskopischer Untersuchung die Natriumlinie nicht mehr zeigten, durchgeführt. Niemals wurde indes eine optisch leere Flüssigkeit erhalten.

Filtration durch Watte oder Tierkohle führten gleichfalls nicht zum Ziel. Endlich ergab folgendes Verfahren die erwünschten Resultate: Eine schwache Fällung von Kieselsäure wurde in reines Wasser gegeben und dieses in einem *U*-Rohr der Wirkung eines elektrischen Stromes von 16 Ampère ausgesetzt (Spannung 2 Volt). Nach acht bis neun Stunden hatte sich die Kieselsäure an der Kathode gesammelt, während das Wasser an der Anode sich völlig geklärt hatte und sich bei näherer Untersuchung als vollständig optisch leer erwies. Auch mit den kolloidalen Lösungen von Eisenoxyd, Zinkoxyd und Kadmiumoxyd wurde das nämliche Resultat erhalten.

Die Frage, ob der elektrische Strom primär die Klärung herbeigeführt hatte, oder ob er sekundär, durch Bildung eines Koagulums, welches die suspendierten Teilchen mit zu Boden reisst, gewirkt hatte, wurde dahin entschieden, dass im allgemeinen Zusatz gelatinöser Niederschläge im geschlossenen Gefäss optisch leere Flüssigkeiten liefert. Das Gleiche tritt ein, wenn die betreffende Flüssigkeit unter Luftabschluss durch gelatinöse Körper (wie Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd u. s. w.) filtriert werden. Organische Flüssigkeiten können nach dieser „Einschliessungsmethode" nicht optisch leer gemacht werden. Es beruht dieses auf der Thatsache, dass die Fällung nur in Elektrolyten glatt verläuft. Es ist somit nicht möglich, nach dieser Methode festzustellen, ob es überhaupt möglich ist, eine vollkommen optisch leere organische Flüssigkeit herzustellen.

E. Cohen.

---

123. Über die Zerstreuung des Lichtes in Lösungen von W. Spring (Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **18**, 233—246. 1898). Diese Abhandlung schliesst sich insofern an die vorige an, dass der Autor die Frage nach der Herstellung optisch leerer Flüssigkeiten jetzt auf Lösungen ausdehnt. Prange und Picton und Linder hatten sich schon früher des elektrischen Lichtbogens bedient zur Untersuchung der kolloidalen Metalllösungen; Spring wendet jetzt die Tyndall-

sche Methode auf reine Lösungen an, d. h. auf solche, in welchen keine Teilchen schweben.

Es gelangten zur Untersuchung: 1. Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle. 2. Salze der Erdmetalle und der Schwermetalle. 3. kolloidale Lösungen.

Die Lösungen wurden in einen kleinen Glasballon gegeben und mit einer elektrischen Lampe von Duboscq (110 Volts, 12 Ampère) belichtet; ein Linsensystem konzentrierte das Licht zu einem Kegel, dessen Spitze sich im Mittelpunkt des Ballons befand. Wenn Zerstreuung des Lichtes stattfand, so wurde der ganze Lichtkonus in der Flüssigkeit sichtbar.

Die Lösungen der Salze der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle wurden optisch leer hergestellt, indem zu denselben eine kolloidale Lösung von Eisenoxydhydrat oder besser noch von Kadmium- oder Zinkoxydhydrat gegeben wurde.

Es wurde mit sehr verschiedenen Konzentrationen gearbeitet; bei keiner dieser Lösungen konnte irgend welche Zerstreuung des Lichtes beobachtet werden.

Die Klärung der Lösungeu der Salze von Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, Kadmium, Kupfer, Quecksilber und Blei lässt sich nicht nach der beschriebenen Methode durchführen infolge des Eintretens chemischer Umsetzung.

Es wurde somit einfach ein Vergleich angestellt zwischen der Zerstreuung des Lichtes in den filtrierten Lösungen der betreffenden Salze und derjenigen in einem gleichen Volum destillierten Wassers, welches in genau derselben Weise behandelt worden war.

Die Chloride, Chlorate, Sulfate und Nitrate des Zinks, Kadmiums, Mangans, Kobalts, Nickels verhalten sich, welche auch ihre Konzentration sei, wie destilliertes Wasser. Es is demnach wahrscheinlich, wenn nicht sicher, dass dieselben an sich optisch leer sind.

Ganz anders verhalten sich die Salze des Aluminiums, Chroms, Eisens, Kupfers, Quecksilbers und Bleies, besonders die Chloride der erstgenannten Metalle. In ihrer neutralen Lösung sieht man bei gegebener Konzentration den elektrischen Lichtkegel sehr deutlich. Diese Lösungen, welche bei gewöhnlicher Beleuchtung vollkommen klar erscheinen, verhalten sich also wie trübe Flüssigkeiten. Die Hydrolyse ist bei diesen Salzen schon ziemlich stark und ruft Inhomogenität der Lösung hervor, indem sich in derselben kolloidales Oxydhydrat neben normalem Salz und freier Säure befindet, wie auch eigens dazu angestellte Versuche bewiesen.

So konnte auch nachgewiesen werden, dass eine Lösung von Eisenchlorid in Salzsäure eine kolloidale Lösung ist.

Es wird ferner gezeigt, dass manche Substanzen, wie Fuchsin und Vesuvin, abhängig von dem Lösungsmittel, vollkommene oder kolloidale Lösungen liefern können. So löst sich Fuchsin sowohl in Wasser wie in Alkohol, wenn auch in verschiedenem Masse. Stellt man zwei gleichgefärbte Lösungen in diesen Lösungsmitteln her, so findet in der wässerigen Lösung eine starke Lichtzerstreuung statt, während dieselbe in der alkoholischen Lösung nicht grösser ist als in reinem Alkohol.

Die Zerstreuung des Lichtes ist also nicht eine Folge der Dimensionen der Moleküle der gelösten Stoffe, sondern die Unvollkommenheit der Lösung ruft dieselbe hervor. *E. Cohen.*

124. Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen im Wismut von E. van Everdingen (Versl. K. A. v. W. Amsterdam **7**, 484—497 und 535—537. 1899). Verfasser teilt die weiteren Ergebnisse seiner Messungen an elektrolytisch hergestelltem Wismut mit. Es wurde die Änderung des elektrischen und thermischen Leitvermögens untersucht, somit das longitudinal-thermomagnetische Phänomen. Das Studium der beiden letztgenannten Erscheinungen bot grosse Schwierigkeiten, daher sind die diesbezüglichen Messungen nur als Annäherungen zu betrachten. Das Resultat der Messungen der Widerstandsänderung und des Longitudinaleffekts lässt sich durch die Formel:

$$E_1 = \frac{C_2 M^2}{1 + C_1 \sqrt{M^2}}$$

zusammenfassen, wo E den Effekt, M die Stärke des Magnetfeldes vorstellt.

E. Cohen.

---

125. Die Diffraktion der Röntgenstrahlen von H. Haga und C. H. Wind (Versl. K. A. v. W. te Amsterdam **7**, 500—507. 1899). Bei dem Photographieren des Bildes eines von Röntgenstrahlen bestrahlten Spaltes wurde eine Verbreiterung beobachtet, welche nur der Beugung der Röntgenstrahlen zugeschrieben werden kann. Eine annähernde Rechnung führt auf das Resultat, dass die Wellenlänge der betreffenden Strahlen zwischen 0·1 und 2·7 Angströmschen Einheiten liegt.

E. Cohen.

---

126. Vereinfachte Theorie der elektrischen und optischen Phänomene in bewegten Körpern von H. A. Lorentz (Versl. K. A. v. W. Amsterdam **7**, 507—522. 1899). Verfasser liefert im Stil seiner bekannten Theorie eine neue, einfachere Behandlung der schon früher von ihm besprochenen Fälle.

E. Cohen.

---

127. Über die Zustandsgleichung van der Waals von L. Boltzmann (Versl. K. A. v. W. Amsterdam **7**, 477—484. 1899). Die Arbeit enthält die Berechnung des dritten Korrektionsgliedes auf den Wert von b in der v. d. Waalsschen Gleichung. *E. Cohen.*

---

128. Die Aberrationstheorie von Stokes unter Annahme eines Äthers, welcher nicht in allen Teilen die nämliche Dichte besitzt von H. A. Lorentz (Versl. K. A. v. W. Amsterdam **7**, 523—529. 1899). Die Arbeit ist nicht für kurze Darstellung geeignet, es muss somit auf das Original verwiesen werden.

E. Cohen.

---

129. Über die Herleitung der Zustandsgleichung von J. D. van der Waals (Versl. K. A. v. W. Amsterdam **7**, 537—542. 1899). Diskussion mit L. Boltzmann zu deren richtigem Begriff ein Zurückgreifen auf die Originalarbeiten unbedingt notwendig ist (vergl. diese Zeitschr. **30**, 157. 1899). *E. Cohen.*

---

130. Messungen über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in Sauerstoff bei verschiedenen Drucken von L. H. Siertsema (Versl. K. A. v. W. Amsterdam **8**, 4—6. 1899). In einer früheren Abhandlung über denselben

Gegenstand (Arch. Neerl. [2] **2**, 378. 1899) wurde angenommen, dass die Drehung der Dichte des Gases proportional ist. Da bei dieser Annahme zwischen den Versuchen des Verfassers und Becquerels beim Sauerstoff Unterschiede von etwa 10% vorliegen, so wurden die Drehungskonstanten in Sauerstoff bei verschiedenen Drucken bestimmt.

Es ergab sich, dass zwischen 38 und 100 Atm. (Wellenlänge des benutzten Lichtes 0·608 μ) thatsächlich Proportionalität zwischen Druck und Drehung besteht; die Ursache der vorhandenen Diskrepanz muss also einen anderen Grund haben.

E. Cohen.

---

131. Normalgasometer (Präzisionspiëzometer mit variabelem Volum für Gase) von H. Kamerlingh Onnes (Versl. K. A. v. W. Amsterdam **8**, 45—57. 1899). Es werden Piëzometer beschrieben, an welchen (oberhalb des Gefrierpunktes des Quecksilbers) das Verhältnis zwischen dem Volum eines durch Quecksilber abgesperrten und auf verschiedene Drucke komprimierten Gases und demjenigen, welches dasselbe bei 0° und 760 mm einnehmen würde (Normalvolum), mit grosser Genauigkeit abgelesen werden kann. Diese Apparate ermöglichen es bei Temperaturen (oberhalb der vorher genannten Grenze), welche genügend konstant gehalten werden können, Messungen mit dem verkürzten offenen Manometer auszuführen (vergl. diese Zeitschrift, Ref. **30**, 163. 1899), um die Isothermen des Gases bis auf $^1/_{5000}$ festzulegen. Die Abhandlung enthält ausführliche Zeichnungen der beschriebenen Apparate.

E. Cohen.

Bücherschau.

Über die Neueinrichtungen für Elektrotechnik und allgemeine technische Physik an der Universität Göttingen mit einer Antwort auf die von Professor Slaby in der Sitzung des preussischen Herrenhauses am 30. März 1900 gehaltene Rede von F. Klein. 23. S. Leipzig, B. G. Teubner 1900. Preis M. 0.60.

Über angewandte Physik und Mathematik in ihrer Bedeutung für den Unterricht an höheren Schulen. Vorträge, gehalten in Göttingen bei Gelegenheit des Ferienkursus Ostern 1900, gesammelt von F. Klein und E. Riecke. 252 S. Leipzig, B. G. Teubner 1900. Preis M. 6—.

An der Universität Göttingen sind, in erster Linie durch die energische Thätigkeit von F. Klein, in ziemlich weitem Umfange Einrichtungen durchgeführt worden, durch welche die an verschiedenen Stellen, z. B. in der Mathematik entstandenen leeren Räume zwischen dem Betriebe der „reinen“ Wissenschaft und ihren Anwendungen ausgefüllt werden sollen. Diese Bestrebungen, so dankenswert sie sind, und so sicher ihnen die Zukunft gehört, haben nicht überall günstige Aufnahme gefunden. Die beiden Hauptrichtungen des Widerstandes sind in dem „Nachwort“ der zweiten Veröffentlichung so sachgemäss gekennzeichnet, dass der Wortlaut hier wiederholt werden soll:

„Wir haben wiederholt hervorgehoben, dass die prinzipielle Ausscheidung der Beziehungen zur technischen Praxis aus den Universitäten eigentlich erst in den letzten Jahrzehnten eingesetzt hat. Es giebt aber an den Universitäten eine Richtung, welche mit dem betreffenden Entwickelungsgange nicht nur zufrieden zu sein scheint, sondern ihn noch radikaler zur Geltung bringen möchte. Sie

fürchtet für die „reine Wissenschaft“ oder den „wissenschaftlichen Idealismus“, falls unseren Studierenden der Kontakt mit den Aufgaben der Wirklichkeit zu nahe gerückt werden sollte. Diese Richtung ist ursprünglich nur in einzelnen Kreisen der philosophischen Fakultät erwachsen, es hat sich aber vielfach die Gewöhnung gebildet, ihre Grundsätze als allgemeine Regeln für den Bestand der Universitäten überhaupt hinzustellen. Dies ist um so merkwürdiger, als die sogenannten oberen Fakultäten ihre Studierenden direkt für bestimmte praktische Berufe vorbereiten und auch in der That von einer weitgehenden Mitberücksichtigung der praktischen Verhältnisse niemals abgewichen sind. Wir haben inzwischen hier nicht den Ursachen nachzuspüren, aus denen die genannte Auffassung sich gebildet hat, sondern nur auszusprechen, dass dieselbe den von uns dargelegten Tendenzen widerstreitet. Es scheint uns keineswegs im allgemeinen Interesse zu liegen, dass ein geschlossenes Gelehrtentum sich von den übrigen Kreisen des Lebens völlig abtrennt; vielmehr erblicken wir das Heil des Ganzen in einer gesunden Wechselwirkung der verschiedenen Berufstände. Es wird und soll an den Universitäten immer Individuen von ausgeprägter Eigenart geben, die in der Konzentration auf abstrakte wissenschaftliche Probleme ihren Lebenszweck finden und erfüllen; die Institution als Ganzes aber muss sich eine allgemeinere Bethätigung sichern und ist auch umfassend genug, um verschiedene Richtungen neben einander einzuschliessen.

„Von ganz anderer Natur ist der Widerspruch der technischen Hochschule. Derselbe ist nur zu verstehen von dem Konkurrenzkampfe aus, den die Hochschulen haben führen müssen, um neben den Universitäten volle Gleichberechtigung zu erlangen. Wie entgegenkommend sich insbesondere die Unterzeichneten von vornherein den Ansprüchen der Hochschulen gegenübergestellt haben, wird aus den vorstehend abgedrukten Aufsätzen des einen von uns jedem unbefangenen Leser deutlich sein. Man sollte also eigentlich glauben, dass die Hochschulen mit unserem Verhalten sehr zufrieden sein müssten und unser Vorgehen an der Universität nicht nur billigen, sondern unterstützen werden. Aber die Erregung des Kampfes zittert noch nach und lässt an den Hochschulen verschiedentlich den Wunsch hervortreten, das ganze Grenzgebiet, welches zwischen ihrem Wirkungsbereich und demjenigen der Universitäten liegt, ausschliesslich für sich in Anspruch nehmen zu können. Bald sind wir nach der Meinung der Herren für den etwaigen zwischen den beiden Anstalten auf dem Grenzgebiet entstehenden Wettbewerb zu sehr durch die grössere Musse begünstigt, welche dem Universitätslehrer zu Gebote steht, bald wird es wieder als sicher hingestellt, dass wir doch nichts leisten und nur die gesunde Entwickelung zurückhalten. Wir Unterzeichneten können in solchen Äusserungen nur den Ausdruck vorübergehender Stimmungen, nicht aber sachliche Momente von grösserem Gewicht erblicken. Wir werden ruhig auf unserem bisherigen Wege fortfahren, der einzig das Wohl des Ganzen verfolgt, und zweifeln nicht, dass uns eines Tages gerade von seiten der technischen Hochschulen volle Anerkennung zu Teil werden wird.“

Der Berichterstatter kann dem vorbildlichen Vorgehen der Göttinger Kollegen nur das beste Gedeihen und baldige allseitige Nachahmung wünschen. Die genannten Schriften werden denen, welche nach solcher Richtung vorgehen wollen, schätzbares Material, auch hinsichtlich der zu überwindenden Schwierigkeiten, bringen.

W. O.

Über die Entwickelung der exakten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert von J. H. van't Hoff. 18 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss. Preis M. —.80.

Der kurze, aber überaus inhaltreiche Vortrag wird von jedem Angehörigen unserer Wissenschaft im Original gelesen werden, so dass der Berichterstatter sich auf den Hinweis beschränken kann, dass derselbe in der vorliegenden Sonderausgabe jedem zugänglich ist. *W. O.*

Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes von J. D. van der Waals. 2. Teil. Binäre Gemenge. 192 S. Leipzig, J. A. Barth 1900. Preis M. 5.—.

Der zweite Teil der zweiten Ausgabe von dem berühmten Werke enthält der ersten Auflage gegenüber durchaus neues Material, indem es das Verhalten der damals nicht behandelten binären Gemische zum Gegenstande hat. Den Ausgangspunkt bildet die in dieser Zeitschrift (**5**, 133) zuerst deutsch veröffentlichte Molekulartheorie binärer Gemische, und daran sind Darlegungen der mannigfaltigen Einzelheiten geknüpft, die namentlich infolge der durch den Verfasser veranlassten Forschungen von Kamerlingh Onnes, Kuenen und anderen auf diesem Gebiete experimentell zu Tage gefördert worden sind. In einer Vorbemerkung betont der der Verfasser, dass diese Forschungen weder theoretisch, noch experimentell zu einem Abschlusse gekommen sind. Sie enthalten indessen schon jetzt so reiche Früchte, dass sie eben so wie seinerzeit die erste Auflage der „Kontinuität" einen erheblichen Einfluss auf den Fortschritt der Wissenschaft in diesem wichtigen und mannigfaltigen Gebiete ausüben werden.

Die im Inhaltsverzeichnisse auf Seite 193 angegebene Nachschrift fehlt im Exemplare des Berichterstatters. *W. O.*

Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser. Erster Band, XXIV + 781 S. Leipzig, S. Hirzel 1900. Preis M. 40.—.

Der vorliegende erste Band des auf fünf Bände angelegten Werkes behandelt die Geschichte der Spektralanalyse und die Beschreibung und Theorie der Apparate. Die folgenden Bände sollen die Strahlungserscheinungen und das Kirchhoffsche Gesetz, die Absorptionserscheinungen nebst Phosphorescenz und Fluorescenz, die Zusammenstellung der gemessenen Wellenlängen für die verschiedenen Stoffe und die Spektroskopie der Himmelskörper enthalten.

Es ist eine sehr grosse und schwierige Aufgabe, die der Verfasser zu lösen unternommen hat, zumal da sein Arbeitsprogramm möglichste Vollständigkeit mit kritischer Behandlung jeder einzelnen Arbeit umfasst. Dass er vor allen deutschen und wohl auch ausländischen Gelehrten vorwiegend zu einer solchen Arbeit geeignet ist, darf wohl behauptet werden; hat er doch sein Lebenswerk in erster Linie dem behandelten Gegenstande gewidmet und durch die Ausführung ausgedehnter experimenteller Arbeiten sich die notwendigen anschaulichen Kenntnisse erworben, ohne welche eine solche Zusammenfassung grossenteils zu einem papierenen Dasein verurteilt wäre. Wir dürfen also ein wirkliches Fundamentalwerk erwarten, welches den gesamten Bestand der Wissenschaft zur Zeit seiner Abfassung darstellen und daher als Grundlage für spätere Arbeit auf diesem Gebiete zu dienen haben wird.

Die weitgehenden Erwartungen finden sich in dem vorliegenden ersten Bande recht vollständig erfüllt. Die als Einleitung gegebene Geschichte der Spektralanalyse lässt an Eindringlichkeit und Unparteilichkeit nichts zu wünschen übrig; die wichtigsten Momente sind überall durch wörtliche Zitate aus den betreffenden Schriften belegt. Ebenso findet man in dem folgenden Teil, der die Apparate behandelt, überall die Sachkenntnis des erfahrenen Experimentators.

Man darf den folgenden Bänden des Werkes mit grossen Hoffnungen entgegensehen; nach seiner Vollendung wird die deutsche Wissenschaft ein Werk besitzen, da dem keines in einer anderen Sprache auf diesem Gebiete an die Seite zu stellen sein wird. *W. O.*

Encyclopédie des Aide-Mémoire. C. F. Jaubert: La garance et l'indigo. G. F. Jaubert: Parfums comestibles. G. F. Jaubert: Produits aromatiques artificiels et naturels. V. Thomas: Les Phénomènes de dissolution et leurs applications. Gauthier Villars; Masson & Cie 1900.

Von den vier vorliegenden Bänden der bekannten Sammlung haben die drei erstgenannten keine nähere Beziehung zu dem Gebiete der Zeitschrift; der vierte dagegen, der die Lösung betrifft, behandelt Fragen, die im Mittelpunkte dieses Gebietes liegen. Wie es durch die Anlage dieser kurzen Handbücher gegeben ist, wird der Gegenstand nicht erschöpft, sondern nur in seinen Grundzügen dargestellt. Diese Darstellung ist angemessen und richtig, so weit sie geht; die am Schlusse gegebene sehr kurze Darstellung der Theorien von van't Hoff und Arrhenius entspricht allerdings bei weitem nicht der experimentellen Bedeutung, welche diese gewonnen haben. Bei der Darstellung der Lehre vom osmotischen Drucke ist ein viel zu grosses Gewicht auf die von van't Hoff selbst in die zweite Linie gestellte Hypothese der „molekularen Stösse" gelegt worden.

W. O.

Fortschritte der Physik im Jahre 1899. Erste Abteilung: Physik der Materie, red. von R. Börnstein und K. Scheel. LXXVII + 693 S. Vieweg & Sohn 1900. Preis M. 26. —.

Gleichzeitig mit der erfreulichen Thatsache, dass der Bericht über das Jahr 1899 bereits im September 1900 ausgegeben wird, muss der sehr bedauerliche Umstand verzeichnet werden, dass der Herausgeber Börnstein, durch dessen Sorgfalt und Hingabe die schwierige Aufgabe, die Rückstände der früheren Jahre einzuholen, nun glücklich bewältigt worden ist, seine weitere Thätigkeit an den „Fortschritten" aufgiebt. So sicher ein derartiger Entschluss erwartet werden muss — denn kein Sterblicher hält das Geschäft einer solchen Berichterstattung viel länger als ein Dutzend Jahre aus —, so darf doch das Bedauern darüber, dass die Grenze erreicht ist, ebensowenig zurückgehalten werden, wie der Dank für das Geleistete. Die Arbeit war unter den vorhandenen Umständen doppelt schwierig gewesen.

Der vorliegende Band enthält in der alten unzweckmässigen Einteilung unter dem Haupttitel „allgemeine Physik" in den einzelnen Abteilungen „Dichte, Physikalische Chemie, Lösungen" und einigen anderen einen ziemlich vollständigen Bericht über die Fortschritte der allgemeinen Chemie, der sein besonderes Interesse dadurch hat, dass er von Physikern bearbeitet worden ist und daher auch die ent-

sprechende Seite der referierten Arbeiten betont. Ausser den alten Klagen über die Unzweckmässigkeit der Einteilung wüsste der Berichterstatter neue nicht vorzubringen; vielmehr sind die vorhandenen Fortschritte im Sinne einer sachgemässen, gerechter Kritik nicht entbehrenden Berichterstattung unverkennbar. *W. O.*

Die Bedeutung der Phasenlehre. Vortrag, gehalten in der 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Aachen, September 1900 von W. H. Bakhuis Roozebom. 29 S. Leipzig, W. Engelmann 1900. Preis M. —. 80.

Die Übersicht über die Ergebnisse der Phasenlehre aus dem Munde ihres bedeutendsten Förderers wird für jeden Jünger unserer Wissenschaft von grösstem Interesse sein. Der Verfasser hat es vortrefflich verstanden, die Angelegenheit auch den weiteren Kreisen der Naturforscher näher zu bringen, und es ist mit Sicherheit zu erwarten, dass z. B. die Vertreter der organischen Chemie, die aus der Phasenlehre manche unmittelbare Erledigung langausgesponnener Diskussionen entnehmen können, sich durch den vorliegenden Vortrag zu eingehenderem Studium der vorhandenen einfachen und durchgreifenden Gesetze veranlasst sehen werden. *W. O.*

Physikalisch-chemische Propädeutik unter besonderer Berücksichtigung der medizinischen Wissenschaften und mit historischen und mit biographischen Angaben von H. Griesbach. Zweite Hälfte, dritte Lieferung. Leipzig, W. Engelmann. Preis M. 10.—.

Die vorliegende Lieferung enthält den Schluss des ersten Bandes, sowie die ersten 22 Bogen des zweiten Bandes. Der Schluss des gesamten Werkes steht in naher Aussicht. Nach dessen Erscheinen wird zusammenfassend über das sehr bemerkenswerte Buch zu berichten sein. *W. O.*

K. Koppes Anfangsgründe der Physik. 24. Auflage, der neuen Bearbeitung 5. Auflage. Ausgabe B in zwei Lehrgängen. Für höhere Lehranstalten nach den preussischen Lehrplänen von 1892 bearbeitet von A. Husmann. I. Teil, vorbereitender Lehrgang, 223 S. II. Teil, Hauptlehrgang, 458 S. Essen, G. D. Bädeker 1900. Preis M. 2.20 und 4.80.

Über die vorletzte Auflage dieses vielgebrauchten Schulbuches ist vor kurzem (**27**, 528) berichtet worden. Die neue Auflage zeigt nicht nur an den dort erwähnten Stellen, sondern auch an vielen anderen Orten die bessernde Hand. *W. O.*

Untersuchungen über die Mikrostruktur des erstarrten Schwefels nebst Bemerkungen über Sublimation, Überschmelzung und Übersättigung des Schwefels und einiger anderer Körper von O. Bütschli. 96 Seiten mit 4 Tafeln. Leipzig, W. Engelmann 1900. Preis M. 11.—.

Die in diesem schön ausgestatteten Quartheft niedergelegten Untersuchungen schliessen sich den bemerkenswerten Arbeiten desselben Verfassers an, über welche an früherer Stelle (**28**, 574) berichtet worden war. Einzelne Ergebnisse sind bereits nach anderer Quelle referiert worden, so dass ein Hinweis auf das Erscheinen der übersichtlichen Gesamtdarstellung genügen muss. *W. O.*

Untersuchungen über die Mikrostruktur der künstlichen und natürlichen Kieselsäuregallerten (Tabaschir, Hydrophan, Opal) von O. Bütschli. 62 S. Heidelberg, C. Winter 1900. Preis M. 2.80.

Auch diese Schrift behandelt die gleiche Frage von der Wabenstruktur der kolloiden Stoffe und bringt an den verschiedenen Formen der Kieselsäure Nachweise solcher Verhältnisse. Gleichzeitig erörtert der Verfasser die Erscheinungen des Trüb- und Klarwerdens solcher Stoffe mit wechselndem Wassergehalt und giebt eine Theorie derselben, die sich den Thatsachen besser anschliesst, als die älteren Anschauungen. Insbesondere erklärt er den Umstand, dass die Kieselsäure beim Austrocknen erst trübe und dann wieder klar wird, und beim Anfeuchten diese Zustände umgekehrt wieder durchläuft, daraus, dass in der bis zum Wiederklarwerden ausgetrockneten Kieselsäure die Wabenwände so dünn geworden sind, dass sie nicht mehr auf Lichtwellen störend einwirken.

Am Schlusse erwähnt der Verf., dass er als der erste den Vorgang des Gelatinierens als eine Scheidung in zwei Flüssigkeiten aufgefasst hat, und bemerkt, dass von Hardy (**33**, 338) Bemmelen fälschlich als der Urheber dieser Ansicht genannt wird, obwohl Hardy seine (Bütschlis) Arbeiten aus der von ihm selbst citierten Abhandlung Bemmelens hätte kennen müssen. *W. O.*

Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance par E. Grimaux et Ch. Gerhardt. 593 S. Paris, Masson & Cie. 1900.

Das vorliegende Buch gehört zu den interessantesten, die dem Berichterstatter seit längerer Zeit zu Gesicht gekommen sind. Es schildert den Lebensgang und die Arbeiten eines Forschers, der einen grossen und bestimmten Einfluss auf die Auffassung der organischen Chemie ausgeübt hat, und dessen ganzes Leben ein steter Kampf gegen äussere Hindernisse und offene wie versteckte Anfeindungen gewesen ist. Die einzelnen Stadien dieses Kampfes sind von regstem dramatischen Leben erfüllt, und der plötzliche Abschluss eines fast ausschliesslich mit härtester Arbeit erfüllten Lebens zu einer Zeit, wo sich die äusseren Verhältnisse erfreulich zu gestalten begonnen hatten, durch einen allzu frühen Tod steigert den Eindruck zu tragischer Höhe.

Eine seltsame Tragik haftet gleichfalls dem Buche selbst an, denn der eine Verfasser, Grimaux, ist inzwischen gestorben, nachdem seine letzten Lebensjahre durch die Massregelungen, die er wegen seiner Parteinahme im Dreyfusshandel erfuhr, verbittert worden waren, und ein anderer Mitarbeiter, der Sohn des zweiten Verfassers und Enkel des Helden dieser Geschichte, ist seiner Arbeit gleichfalls durch einen verfrühten Tod entrissen worden.

Das Buch zerfällt in drei Teile, von denen der erste, von Ch. Gerhardt dem Sohne geschriebene, die Biographie giebt; der zweite, von Grimaux geschriebene, bringt die geschichtliche Würdigung der Arbeiten, und ein letzter enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Stücke des Briefwechsels von Gerhardt. Hierdurch sind allerdings gewisse Wiederholungen entstanden, doch auch gewisse Vorteile; insbesondere kann im ersten Teile das allgemein Menschliche mehr hervortreten, als es in einer alles zusammenfassenden Darstellung möglich gewesen wäre.

Gerhardt war der Sohn eines Strassburger Kaufmanns und stammte aus einer am Rheine ausgebreiteten Familie, vor der namentlich ein Zweig sich in Frankenthal durch eine ganze Reihe von Generationen verfolgen lässt; sie waren alle Brauer. Seine Mutter stammte aus der Schweiz. Wie so viele Elsässer jener Zeit hatte auch Gerhardt den Ehrgeiz, sich ganz als Franzosen zu fühlen. Man überzeugt sich aus seinem späteren Schicksal, dass dies die wesentlichste Quelle des Unglücks war, das ihn verfolgt hat. Hätte er, statt mit leidenschaftlichem Streben immer wieder zu versuchen, in Paris festen Fass zu fassen, eine Thätigkeit an einer deutschen Universität gesucht, so hätte er sie nicht nur durch die Hilfe seines Lehrers und Gönners Liebig bald gefunden, sondern er hätte Mittel und Freiheit gehabt, seine Ideen viel ungestörter durch persönliche Kämpfe zu entwickeln und auszubreiten.

So aber sehen wir ihn, nachdem er in Giessen unter Liebig und in Leipzig unter Erdmann seine Studien gemacht hat, nach Paris gehen, wo er bald genug Aufsehen und das Misstrauen dies damals dort regierenden Chemikers Dumas erregt. Dieser befördert ihn schleunigst in eine Professur nach Monpellier, und Gerhardt, der darin zuerst eine ungewöhnliche Bevorzugung sieht, entdeckt bald, dass es sich für Dumas nur darum gehandelt hat, ihn in der Provinz kalt zu stellen und der drohenden wissenschaftlichen Konkurenz des talentvollen und rücksichtslosen jungen Kollegen vorzubeugen.

Von dieser Zeit ab (1841) bis zu seiner Übersiedelung nach Strassburg, ein halbes Jahr vor seinem Tode (1856) dauert nun die „Belagerung von Paris“ durch Gerhardt. Zuerst während der Ferien, dann vermittelst längeren Urlaubs, schliesslich durch Verzicht auf seine Professur und durch Gründung eines Privatlaboratoriums in Paris versucht er unablässig, dort festen Fuss zu fassen. Er scheut die unerhörtesten Anstrengungen und Opfer nicht, aber immer wieder trifft er auf die im stillen wirksame Hand seines Gegners Dumas, der nie ein böses Wort über ihn hat drucken lassen und doch ihm mehr Schaden gethan hat, als alle seine anderen Gegner zusammen genommen. Schliesslich giebt er den Kampf auf und nimmt eine Professur in Strassburg an. Er fühlt sich dort anfangs sehr glücklich, da er das wärmste Entgegenkommen findet. Doch treten in seinen Briefen sehr bald wieder die Klagen darüber auf, dass er nicht in Paris ist, und wenn ihn nicht ein plötzlicher Tod dahingenommen hätte, so hätte er wohl bald den Kampf wieder begonnen.

Neben diesen Kämpfen um die äussere Stellung gehen die wisssenschaftlichen Kämpfe her. Die Gemüter waren eben damals durch die letzten Rückzugsgefechte des elektrochemischen Dualismus auf das lebhafteste erhitzt, und die wissenschaftlichen Anschauungen wurden mit einer Leidenschaftlichkeit erörtert, von denen die Kämpfe unserer Tage nur ein sehr abgeblasstes Gegenbild liefern. Gerhardt und sein Freund und Arbeitsgenosse Laurent stürzen sich mit aller Heftigkeit in diese Kämpfe und verschütten es zunächst gleichzeitig mit den Vertretern der Schule von Lavoisier und Berzelius, wie mit Liebig und seinen Schülern. Die Darstellung des Sohnes lässt natürlich alle Gegner Gerharts im Unrecht und diesen allein im Recht erscheinen. Die Geschichte der Wissenschaft urteilt anders und sieht in den Anschauungen, wie sie sich aus dem Kampfe entwickelt haben, nicht das Werk des einzelnen Mannes, sondern das Reaktionsprodukt, das sich aus der gemeinsamen, wenn auch meist gegen einander gerichteten Arbeit aller Beteiligten ergeben hat. Ebenso ist es auch der von Pietät

getragenen Darstellung des Sohnes nicht gelungen, den Vorwurf, dass Gerhardt seinen Konkurrenten nicht immer ihr geistiges Eigentum ungestört gewahrt habe, zu entkräften. Ein auffallendes Beispiel dazu bietet sein Verhalten gegen seinen Freund Williamson, der mehr als alle anderen für Gerhardt gethan hatte, und dessen Einfluss auf Gerhardts berühmteste Entdeckung, die der Anhydride einbasischer Säuren, von diesem einfach fortgeschwiegen wird.

Noch manches andere liesse sich anführen, was den unmittelbaren historischen Wert des Buches vermindert. So findet der Verfasser nicht Worte genug, um den Angriff Liebigs auf Gerhardt, in welchem dieser mit einem Strassenräuber verglichen wird, zu brandmarken, citiert dagegen einen Aufsatz von Mulder gegen Liebig, in welchem dieser ein Henker genannt wird, der die Gegner öffentlich durchpeitscht, als „écrite sans injures". Zieht man aber die nationale Befangenheit des Verfassers in Rechnung und subtrahiert die entsprechenden Beträge, so findet man ein sehr reiches und interessantes Material zur intimeren Geschichte der Wissenschaft. Insbesondere bietet der Vergleich der französischen Universitätsverhältnisse mit denen anderer Länder unendlich viel Lehrreiches und auch für den heutigen Tag Wichtiges. Denn schlagendere Gründe gegen alles Centralisieren der Wissenschaft, als sie hier vorliegen, sind kaum denkbar.

Damit ist genug gesagt, um den eingangs gethanen Ausspruch des Berichterstatters zu rechtfertigen. *W. O.*

Leçons de Chimie Physique par J. H. van't Hoff, Trad. par M. Corvisy. III. partie. 170 S. Paris, A. Hermann 1900. Preis Fr. 7.—.

Die französische Übersetzung des dritten Teils der „Vorlesungen" ist sehr bald nach der Ausgabe des deutschen Originals erschienen, so dass es genügen wird, auf die Anzeige zu verweisen, welche (**35**, 128) von diesem erfolgt ist. *W. O.*

Philosophische Propädeutik auf naturwissenschaftlicher Grundlage von A. Schultze-Tigges. Zweiter Teil: Die mechanische Weltanschauung und die Grenzen des Erkennens. 114 S. Berlin, G. Reimer 1900.

Das Büchlein enthält einen wohlgemeinten und auch nicht übel gelungenen Versuch, dem Naturwissenschaftler einen Überblick über die erkenntnistheoretischen Seiten der Philosophie zu verschaffen, die ihn besonders angehen. Es behandelt nach einer Einleitung die Erklärung der leblosen Natur, der Lebenserscheinungen, die Entwickelung der lebenden Welt und die Erklärung der psychischen Erscheinungen. Der Verfasser versucht, eine möglichst vermittelnde Stellung zwischen den gegenwärtig streitenden Anschauungen einzunehmen. Der Energetik wird mit dem alten, inhaltlosen Argument der mangelnden Anschaulichkeit entgegentreten; doch hätte ausser dem populären Vortrag des Berichterstatters doch wenigstens das Buch von Helm eingehender berücksichtigt werden müssen, um zu einem Urteil über diese Angelegenheit zu gelangen. Für die erste Orientierung wird das Büchlein nützlich sein; wer es aber ernsthafter mit diesen Fragen nehmen will, wird zu der kräftigeren und nahrhafteren Kost greifen, die wir bei Mach finden. *W. O.*

Berichtigungen zu Bd. 35:

Seite 384, Zeile 10 v. u. ist statt möglich sei, sie zu lesen möglich sei, den Energiebegriff.
Seite 369, Zeile 6 v. u. ist statt elektromotorische zu lesen: elektrostatische.

Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme.

Von

Rud. Wegscheider[1]).

(Mit einer Figur im Text.)

Die Aufstellung der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten ist in der Regel eine sehr einfache Sache, wenn die stattfindenden Reaktionen bekannt sind. Die rechnerischen Schwierigkeiten fangen auch in komplizierteren Fällen erst mit der Integration der Differentialgleichungen an.

Nichtsdestoweniger kann unter Umständen ein Schema für die Geschwindigkeitsgleichungen nützlich werden, welches alle Arten von Reaktionen (Neben-, Gegen-, Folgewirkungen, katalytische Wirkungen) umfasst. Ein solches Schema kann insbesondere zur Beantwortung der Frage, welche Arten von Reaktionsgleichungen mit einem bestimmten, experimentell gefundenen Reaktionsablaufe verträglich sind, brauchbar sein.

I. Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten in beliebigen homogenen Systemen bei konstantem Volum.

§ 1. Die allgemeinste Form der in einem System möglichen Reaktionsgleichungen erhält man offenbar in folgender Weise. Es seien die chemischen Formeln der in dem System zu irgend einer Zeit vorhandenen Molekelarten M_1, M_2, M_3 u. s. w. Dann ist jede in dem System mögliche Reaktion darstellbar durch eine Reaktionsgleichung von der Form $n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \cdots$, in welcher n_1, $n_2 \ldots$ die Anzahlen der bei der Reaktion verschwindenden, α_1, $\alpha_2 \ldots$ die Anzahlen der bei der Reaktion entstehenden Molekeln bedeuten. Nullwerden der betreffenden n oder α bedeutet, dass die Molekelart auf der betreffenden

[1]) Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse **109**, Abtlg. IIa, Juni 1900.

Seite der Reaktionsgleichung nicht vorkommt. Ist für denselben Stoff n und α von Null verschieden, so handelt es sich um katalytische Wirkungen, wie später noch näher auseinandergesetzt wird.

Die Koëffizienten n_1, $n_2 \ldots$, α_1, $\alpha_2 \ldots$ sind durch Beziehungen miteinander verknüpft, welche die Erhaltung der Masse jedes einzelnen Grundstoffes ausdrücken. Diese Beziehungen sind leicht zu formulieren. Ich gehe darauf nicht ein, da sie im folgenden nicht zur Verwendung gelangen.

Befinden sich unter den Molekelarten Ionen, so müssen sich im System jederzeit gleich viele positive und negative Ladungen befinden. Daraus folgt, dass die Differenz zwischen der Zahl der positiven und negativen Ladungen auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich sein muss. Hierdurch ist ebenfalls eine Beziehung zwischen den Koëffizienten n und α gegeben.

Finden in einem System mehrere Reaktionen statt, so hat man die **Reaktionsgleichungen**:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \cdots \\ \text{II.} & o_1 M_1 + o_2 M_2 + \cdots \rightarrow \beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \cdots \\ \text{III.} & p_1 M_1 + p_2 M_2 + \cdots \rightarrow \gamma_1 M_1 + \gamma_2 M_2 + \cdots \\ & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} . \qquad (1)$$

§ 2. Im folgenden wird die Voraussetzung gemacht, dass das Volum des Systems während der Reaktion unverändert bleibt, eine Voraussetzung, die bisher in der chemischen Kinetik immer ausdrücklich[1]) oder stillschweigend gemacht worden ist.

§ 3. Die **Geschwindigkeiten** der einzelnen Reaktionen drückt man am besten in der Art aus, wie ich es bereits in einer früheren Abhandlung[2]) gethan habe. Die zwei Seiten einer Reaktionsgleichung stellen zwei Formen einer hylotropen Gruppe[3]) dar. Führt man jede solche hylotrope Form wie eine Molekel in die Rechnung ein, so kann man den Konzentrationszuwachs, welchen der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung I stehende Komplex seit Beginn der Zeitzählung (also während der Zeit t) erfahren hat, mit x bezeichnen. Mit anderen Worten: Wird der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung I stehende Komplex $\alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \cdots$ als eine Molekel betrachtet, so giebt x die Anzahl dieser Molekeln in der Volumeinheit an, welche seit Beginn der Zeitzählung gebildet worden sind. $\frac{dx}{dt}$ giebt dann die Geschwindigkeit

[1]) Siehe z. B. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 201 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **30**, 594 (1899).
[3]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 298 (1897).

der Reaktion I an, und zwar ebensowohl den Zuwachs der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehenden hylotropen Form, wie die Abnahme der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Form.

Analog kann man die Geschwindigkeit der Reaktion II mit $\frac{dy}{dt}$ bezeichnen, wo y die in Molekeln ausgedrückte Menge des seit Beginn der Zeitzählung in der Raumeinheit gebildeten Komplexes $\beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \cdots$ bedeutet, wenn dieser Komplex als eine Molekel gerechnet wird.

Die analogen Veränderlichen für die Reaktionen III u. s. w. sollen mit z u. s. w. bezeichnet werden.

§ 4. Mit den so definierten Veränderlichen x, y, z ... sind die zur Zeit t eingetretenen **Konzentrationsänderungen der Molekelarten** M_1, M_2 ... durch stöchiometrische Beziehungen verknüpft, welche unmittelbar aus den Reaktionsgleichungen folgen.

Bezeichnet ξ_1 die zur Zeit t eingetretene Abnahme der Konzentration der Molekelart M_1 gegenüber der Anfangskonzentration ($t = 0$), so ist: $$\xi_1 = (n_1 - \alpha_1)x + (o_1 - \beta_1)y + (p_1 - \gamma_1)z + \cdots$$

Denn wenn die nach der Reaktionsgleichung I umgesetzte Menge x beträgt, so sind $n_1 x$ Molekeln von M_1, $n_2 x$ Molekeln von M_2 u. s. w. in der Raumeinheit verschwunden und dafür $\alpha_1 x$ Molekeln von M_1, $\alpha_2 x$ Molekeln von M_2 u. s. w. gebildet worden.

Ebenso sind $o_1 y$ Molekeln von M_1, $o_2 y$ Molekeln von M_2 u. s. w. in der Raumeinheit verschwunden und $\beta_1 y$ Molekeln von M_1, $\beta_2 y$ Molekeln von M_2 u. s w. gebildet worden, wenn der eingetretene Umsatz nach der Reaktionsgleichung II den Betrag y erreicht hat.

Die Summierung der bei den einzelnen Reaktionen eingetretenen Konzentrationsabnahmen von M_1 giebt den obigen Ausdruck für ξ_1.

Bezeichnen ferner ξ_2, ξ_3 ... die Abnahmen der Konzentrationen der Molekelarten M_2, M_3 ..., so erhält man die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= (n_1 - \alpha_1)x + (o_1 - \beta_1)y + (p_1 - \gamma_1)z + \cdots \\ \xi_2 &= (n_2 - \alpha_2)x + (o_2 - \beta_2)y + (p_2 - \gamma_2)z + \cdots \\ \xi_3 &= (n_3 - \alpha_3)x + (o_3 - \beta_3)y + (p_3 - \gamma_3)z + \cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\}. \qquad (2)$$

§ 5. Bei Gegenwart von Elektrolyten oder allgemeiner von hylotropen Formen, zwischen denen sich mit sehr grosser Geschwindigkeit ein Gleichgewicht herstellt, sind in manchen Fällen nicht die Änderungen der Konzentrationen der einzelnen Molekelarten von Interesse, sondern die Änderungen der Konzentration der gesamten hylotropen Gruppe. Wenn z. B. Salzsäure an einer Reaktion beteiligt ist,

werden in vielen Fällen nicht die Konzentrationsänderungen der Wasserstoff- oder Chlorionen oder der undissociierten Chlorwasserstoffmolekeln von Interesse sein, sondern die Änderung der Gesamtkonzentration der Salzsäure.

In solchen Fällen kann folgender Satz angewendet werden: **Für die Änderung der Gesamtkonzentration einer hylotropen Gruppe sind die zwischen den Molekelarten dieser Gruppe auftretenden Reaktionen mit Gegenwirkungen ohne Einfluss.**

Wenn die Stoffe M_1, $M_2 \ldots M_m$, $M_{m+1} \ldots M_{m+n}$ einer hylotropen Gruppe angehören, derart, dass zwischen ihnen die Reaktionen stattfinden:

$$\left.\begin{aligned} &\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \cdots + \nu_m M_m \rightarrow \nu_{m+1} M_{m+1} + \cdots + \nu_{m+n} M_{m+n} \\ &\text{und:} \\ &\nu_{m+1} M_{m+1} + \cdots + \nu_{m+n} M_{m+n} \rightarrow \nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \cdots + \nu_m M_m, \end{aligned}\right\} \quad (2a)$$

und wenn die nach der ersten Gleichung umgesetzte Menge x, die nach der zweiten Gleichung umgesestzte Menge y ist, so ist jener Teil von ξ_1, welcher auf diese beiden Reaktionen zurückzuführen ist, gegeben durch $\nu_1 x - \nu_1 y = \nu_1 (x-y)$, der entsprechende Anteil von ξ_{m+1} durch $\nu_{m+1}(y-x)$.

Verlaufen daneben noch andere Reaktionen, so nimmt ξ_1 die Form an:

$$\xi_1 = \nu_1 (x-y) + (p_1 - \gamma_1) z + \cdots .$$

Ähnlich sind die Ausdrücke für die anderen ξ.

Bezeichnet man die Konzentrationsabnahme des wie eine Molekel in Rechnung gezogenen Komplexes $\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \cdots + \nu_m M_m$ (A) mit ζ_1, die Konzentrationsabnahme des Komplexes $\nu_{m+1} M_{m+1} + \cdots + \nu_{m+n} M_{m+n}$ (B) mit ζ_2, so ist die gesamte Konzentrationsabnahme der hylotropen Form $\zeta_1 + \zeta_2$. Es seien nun M_1 und M_{m+1} zwei Molekelarten, deren Konzentrationen als Mass für die Konzentrationen der Komplexe A und B dienen können. (Hierzu eignet sich nicht jede zur hylotropen Form gehörige Molekelart. Ist z. B. Salzsäure neben anderen Säuren vorhanden, so geben die Konzentrationen der Molekelarten Cl' und HCl zugleich die Konzentrationen der Komplexe $H' + Cl'$ und HCl an. Dagegen sind in diesem Falle die Wasserstoffionen nicht zur Bestimmung der Konzentration der hylotropen Gruppe der Salzsäure verwendbar.)

Dann ist: $\zeta_1 = \frac{1}{\nu_1} \xi_1$ und $\zeta_2 = \frac{1}{\nu_{m+1}} \xi_{m+1}$. Daher:

$$\zeta_1 + \zeta_2 = (x-y) + \frac{(p_1 - \gamma_1) z + \cdots}{\nu_1} + (y-x) + \frac{(p_{m+1} - \gamma_{m+1}) z + \cdots}{\nu_{m+1}} .$$

Die auf die Reaktionen mit Gegenwirkungen bezüglichen Veränderlichen x und y fallen heraus.

Handelt es sich also um die Konzentrationsänderungen der gesamten hylotropen Form, so können die zwischen den Molekelarten der hylotropen Form stattfindenden, zu Gleichgewichten führenden Reaktionen mit Gegenwirkungen unberücksichtigt bleiben.

Für H_2CO_3 hat man z. B. die Gleichgewichte:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3' + H^{\cdot} \quad \text{und} \quad HCO_3' \rightleftarrows CO_3'' + H^{\cdot}.$$

Die Veränderlichen dieser vier Reaktionen seien x, y, z, u. Daneben sollen noch andere Reaktionen stattfinden, bei denen einzelne der in den Gleichgewichten vorkommenden Molekelarten gebildet oder verbraucht werden, und deren Veränderliche v, w . . . seien.

Wird H_2CO_3 als M_1, HCO_3' als M_2, CO_3'' als M_3 bezeichnet, so ist:

$$\begin{aligned}
\xi_1 &= x - y + (r_1 - \varepsilon_1)\, v + (s_1 - \eta_1)\, w + \cdots \\
\xi_2 &= -x + y + z - u + (r_2 - \varepsilon_2)\, v + (s_2 - \eta_2)\, w + \cdots \\
\xi_3 &= -z + u + (r_3 - \varepsilon_3)\, v + (s_3 - \eta_3)\, w + \cdots
\end{aligned}$$

Die Gesamtänderung der Konzentration der Kohlensäure wird gegeben durch:

$$\begin{aligned}
&\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 = \\
&= (r_1 + r_2 + r_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)\, v + (s_1 + s_2 + s_3 - \eta_1 - \eta_2 - \eta_3)\, w + \cdots
\end{aligned}$$

§ 6. Bezeichnen A_1, A_2 ... die Anfangskonzentrationen der Molekelarten M_1, M_2 . . ., so sind die **Geschwindigkeitsgleichungen:**

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dx}{dt} &= k_1 (A_1 - \xi_1)^{n_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2} \ldots \\
\frac{dy}{dt} &= k_2 (A_1 - \xi_1)^{o_1} (A_2 - \xi_2)^{o_2} \ldots \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\}, \tag{3}$$

in welchen dann die ξ durch x, y . . . ausgedrückt werden können. k_1, k_2 . . . sind die Geschwindigkeitskoëffizienten der einzelnen Reaktionen.

§ 6a. Befinden sich unter den Molekelarten, welche in eine Geschwindigkeitsgleichung eingehen, solche, welche mit anderen Molekelarten durch ein sich **unendlich rasch** einstellendes Gleichgewicht verbunden sind, so ist die Gleichgewichtsbedingung **in jedem Augenblicke** erfüllt.

Es sei diese Gleichgewichtsbedingung:

$$(A_1 - \xi_1)^{n_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2} \ldots = \varkappa (A_{\nu+1} - \xi_{\nu+1})^{n_{\nu+1}} (A_{\nu+2} - \xi_{\nu+2})^{n_{\nu+2}} \ldots,$$

wo $\varkappa$ die Gleichgewichtskonstante ist.

Dann ist sofort ersichtlich, dass die Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - \xi_1)^{n_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2} \ldots (A_e - \xi_e)^{n_e} (A_f - \xi_f)^{n_f} \ldots$$

und:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \varkappa (A_{\nu+1} - \xi_{\nu+1})^{n_{\nu+1}} (A_{\nu+2} - \xi_{\nu+2})^{n_{\nu+2}} \ldots (A_e - \xi_e)^{n_e} (A_f - \xi_f)^{n_f} \ldots$$

identisch sind. M_e, M_f... sollen Molekelarten sein, die nicht am Gleichgewichte beteiligt sind.

In solchen Fällen ist es daher nicht möglich, zu entscheiden, ob die Reaktion nach der Gleichung:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots + n_e M_e + n_f M_f + \cdots \rightarrow X$$

oder nach der Gleichung:

$$n_{\nu+1} M_{\nu+1} + n_{\nu+2} M_{\nu+2} + \cdots + n_e M_e + n_f M_f + \cdots \rightarrow X$$

vor sich geht. Nur erhält man verschiedene Zahlenwerte der Konstanten, je nachdem man der Rechnung die eine oder die andere Reaktionsgleichung zu Grunde legt.

Von praktischer Wichtigkeit ist dieser Fall bei Reaktionen, an welchen Elektrolyte beteiligt sind. Es lässt sich demgemäss aus Geschwindigkeitsbeobachtungen nicht entscheiden, ob Elektrolyte als undissociierte Molekeln oder in Form der sämtlichen aus den undissociierten Molekeln entstehenden Ionen auftreten (z. B. ob in einer Reaktionsgleichung nHX oder $nH' + nX'$ auftreten, wenn HX eine dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze folgende Säure bedeutet). Dagegen erhält man selbstverständlich verschiedene Geschwindigkeitsgleichungen, wenn in einer Reaktionsgleichung undissociierte Molekeln, in einer zweiten bloss ein Teil der daraus entstehenden Ionen auftreten.

(Bei starken Elektrolyten wäre eventuell die van't Hoffsche Verdünnungsformel zu benutzen, wenn man annehmen will, dass sie eine Ausnahme vom Massenwirkungsgesetze bilden, bezw. dass ihr Dissociationsgrad ebenfalls durch das Verhältnis zwischen der molekularen Leitfähigkeit bei der betrachteten und bei unendlicher Verdünnung gegeben ist. Für Salzsäure giebt die van't Hoffsche Formel unter der Voraussetzung, dass die beiden Ionenarten mit gleichen Exponenten in der Gleichgewichtsbedingung auftreten, $C_H^3 C_{Cl}^3 = \varkappa C_{HCl}^4$. Man bekäme also identische Geschwindigkeitsgleichungen, wenn $4HCl$ durch $3H' + 3Cl'$ ersetzt wird.)

§ 6b. Falls zu den stattfindenden Reaktionen auch unendlich rasch sich einstellende Gleichgewichte gehören, lässt sich in der Regel das System simultaner Differentialgleichungen, welches den gesamten Reaktionsverlauf darstellt, vereinfachen, indem man die Gleichgewichtsbedin-

gungen, welche aus den unendlich rasch verlaufenden Reaktionen folgen, und (statt der Konzentrationen der einzelnen Molekelarten) die Gesamtkonzentrationen der hylotropen Gruppen in die Gleichungen der langsamer verlaufenden Reaktionen einführt. Hierdurch erzielt man die Beseitigung der unendlich gross werdenden Geschwindigkeitskoëffizienten und die Verminderung der Zahl der Differentialgleichungen.

Ich führe diese Umformung nicht in allgemeiner Form durch, da sie wenig übersichtlich ausfallen würde, und verweise auf die im folgenden gegebenen Beispiele (§ 38e und § 79).

II. Besondere Fälle.

§ 7. Man überzeugt sich leicht, dass das im vorigen Abschnitte gegebene Schema alle Fälle der chemischen Kinetik homogener Systeme umfasst.

Eine einzige Reaktion ohne katalytische Beeinflussung erhält man, wenn alle Reaktionsgleichungen bis auf eine durch Nullwerden der zugehörigen Geschwindigkeitskoëffizienten wegfallen, und wenn in der übrig bleibenden Gleichung für jeden Stoff die Koëffizienten nur auf einer Seite der Gleichung von Null verschieden sind. Sind die Geschwindigkeitskoëffizienten k_2, k_3 u. s. w. Null, so ist $y = z \cdots = 0$.

Sollen z. B. zwei Molekelarten M_1 und M_2 sich in zwei andere, M_3 und M_4, umwandeln, so sind nur n_1, n_2, α_3, α_4 von Null verschieden, dagegen n_3, n_4 u. s. w., ferner α_1, α_2, α_5 u. s. w. gleich Null. Dann wird $\xi_1 = n_1 x$, $\xi_2 = n_2 x$, $\xi_3 = -\alpha_3 x$, $\xi_4 = -\alpha_4 x$; alle anderen ξ sind Null. Ferner ist nach Gleichung 2 und 3 (§ 4 und 6):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - n_1 x)^{n_1} (A_1 - n_2 x)^{n_2}.$$

Die Stoffe, welche bei der Reaktion nicht verbraucht werden, geben in der Geschwindigkeitsgleichung einen Faktor mit dem Exponenten Null, dessen Wert also gleich eins ist.

§ 8. **Nebenwirkungen** liegen vor, wenn die Koëffizienten für dasselbe M auf den linken Seiten von zwei oder mehreren Reaktionsgleichungen von Null verschieden sind, und wenn ausserdem auf sämtlichen rechten Seiten der Reaktionsgleichungen die Koëffizienten aller M Null werden, deren Koëffizienten auf den linken Seiten von Null verschieden sind.

Folgewirkungen liegen vor, wenn ein und dasselbe M sowohl auf einer rechten, als auch auf einer linken Seite zweier Reaktionsgleichungen von Null verschiedene Koëffizienten hat. Als besonderer Fall der Folgewirkungen erscheinen die **Gegenwirkungen**.

Handelt es sich im ganzen um drei Molekelarten M_1, M_2, M_3, so erhält man beispielsweise Nebenwirkungen erster Ordnung, wenn die Koëffizienten folgende Werte haben:

$n_1 = o_1 = \alpha_2 = \beta_3 = 1$, $n_2 = n_3 = \alpha_1 = \alpha_3 = o_2 = o_3 = \beta_1 = \beta_2 = 0$,

und wenn ferner alle p, γ u. s. w. Null sind. Die Reaktionsgleichungen sind dann: $M_1 \rightarrow M_2$ und $M_1 \rightarrow M_3$.

Ferner ist:

$$\xi_1 = x + y, \quad \xi_2 = -x, \quad \xi_3 = -y,$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - x - y), \qquad \frac{dy}{dt} = k_2(A_1 - x - y),$$

daher:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = \frac{d\xi_1}{dt} = (k_1 + k_2)(A_1 - \xi_1).$$

Der bei der Verseifung der Ester symmetrischer zweibasischer Säuren vorliegende Fall von Folgewirkung ergiebt sich, wenn M_1 den Neutralester, M_2 das Ion der Estersäure, M_3 das Ion der freien Säure, M_4 Hydroxylionen und M_5 den Alkohol bedeuten, und wenn man setzt:

$n_1 = n_4 = 1$, $n_1 = n_3 = n_5 = 0$, $\alpha_2 = \alpha_5 = 1$, $\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0$,

$o_2 = o_4 = 1$, $o_1 = o_3 = o_5 = 0$, $\beta_3 = \beta_5 = 1$, $\beta_1 = \beta_2 = \beta_4 = 0$.

Dann ist nach den Gleichungen (2) und (3):

$$\xi_1 = x_1, \quad \xi_2 = -x + y, \quad \xi_3 = -y, \quad \xi_4 = x + y, \quad \xi_5 = -x - y,$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - x)(A_4 - x - y), \qquad \frac{dy}{dt} = k_2(A_2 + x - y)(A_4 - x - y).$$

III. Katalytische Wirkungen.

§ 9. Das gegebene Schema schliesst auch die katalytischen Wirkungen ein.

Hat eine Molekelart auf beiden Seiten einer Reaktionsgleichung von Null verschiedene Koëffizienten, so beeinflusst sie die Form der Geschwindigkeitsgleichung in anderer Weise, als dem Verhältnisse entspricht, in welchem sie aufgebraucht wird. Hat sie insbesondere auf beiden Seiten derselben Reaktionsgleichung denselben von Null verschiedenen Koëffizienten, so wird sie bei der Reaktion überhaupt nicht aufgebraucht und stellt daher einen lediglich katalytisch wirkenden Stoff dar.

Sind die Koëffizienten der Molekelart auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung nicht gleich, aber beide von Null verschieden, so entsteht oder verschwindet die Molekelart bei der Reaktion, je nachdem der Koëffizient auf der rechten Seite der Gleichung grösser oder kleiner

ist als auf der linken, und ausserdem beeinflusst sie die Reaktion katalytisch.

§ 10. Die im Sinne der hier gegebenen Formulierung geschriebenen Reaktionsgleichungen, welche alle die Reaktion beeinflussenden, also auch die katalytisch wirksamen Molekelarten in jenem Verhältnisse enthalten, in welchem sie die Geschwindigkeitsgleichungen beeinflussen, will ich **vollständige Reaktionsgleichungen** nennen, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Reaktionsgleichungen, welche nur die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den verschwindenden und entstehenden Molekelarten angeben.

Für die Zuckerinversion ist beispielsweise die gewöhnliche Reaktionsgleichung: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$.

Die vollständige Reaktionsgleichung, welche auch den katalytischen Einfluss der Wasserstoffionen wiedergiebt, ist dagegen:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + H^{\cdot} \rightarrow 2C_6H_{12}O_6 + H^{\cdot}.$$

Man hat: $n_1 = n_2 = n_3 = a_3 = 1$, $a_1 = a_2 = 0$.

Daraus folgt: $\xi_1 = \xi_2 = x$, $\xi_3 = 0$, ferner:

$$\frac{dx}{dt} = k(A_1 - x)(A_2 - x)A_3,$$

wo A_3 die Konzentration der Wasserstoffionen bedeutet.

Analog wäre die katalytische Beschleunigung, welche durch Wasserstoffionen bei der verseifenden Einwirkung des Wassers auf äthylschwefelsaures Kalium hervorgerufen wird, durch die Gleichung zu formulieren:

$$C_2H_5SO_4^{\prime} + H_2O + H^{\cdot} \rightarrow SO_4^{\prime\prime} + C_2H_5OH + 2H^{\cdot},$$

wobei der Einfachheit halber die Schwefelsäure als vollständig dissociiert angenommen ist.

§ 11. Diese Formulierung der katalytischen Wirkung bietet auch Raum für die Annahme, dass die Wirkung des Katalysators nicht nach der ersten Potenz seiner Konzentration, sondern nach einer höheren Potenz ansteigt. Man hat nur anzunehmen, dass der Katalysator auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung mit einem Koëffizienten vorkommt, der grösser ist als eins.

§ 12. Verläuft eine Reaktion auch ohne Gegenwart des Katalysators und wird durch letzteren nur beschleunigt, so kann das Stattfinden von zwei Reaktionen angenommen werden, die im Verhältnisse von Nebenwirkungen stehen, z. B.:

$$M_1 \rightarrow M_2 \text{ und } M_1 + M_3 \rightarrow M_2 + M_3.$$

Diese vollständigen Reaktionsgleichungen führen zu:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - \xi_1) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2(A_1 - \xi_1)A_3.$$

Daher ist: $\frac{d(x+y)}{dt} = \frac{d\xi_1}{dt} = (k_1 + k_2 A_3)(A_1 - \xi_1)$. Man bekommt also die gewöhnlich angenommene Form der Gleichung für katalytische Beschleunigung[1]).

§ 13. Katalytische Verzögerungen können formal durch negative k_2 ausgedrückt werden. Ein negatives k_2 bedeutet aber, dass die Mengen der gebildeten Produkte ihren eigenen Konzentrationen proportional sind, während nach dem Massenwirkungsgesetze der Umsatz proportional den Mengen der verschwindenden Stoffe erfolgt. Es scheint, dass diese Schwierigkeit nur durch Vorstellungen gehoben werden kann, die darauf hinauslaufen, dass man den Einfluss gelöster verzögernder Katalysatoren als Veränderung des Mediums oder als Einwirkung auf nicht isolierbare Zwischenstufen[2]) betrachtet. Ich gehe darauf nicht ein, da ein experimenteller Nachweis dafür, dass gelöste verzögernde Katalysatoren den Geschwindigkeitskoëffizienten auf die Form $k_1 - k_2 A_3$ bringen, noch nicht erbracht zu sein scheint.

§ 14. Die hier gegebene rein formale Auffassung der katalytischen Wirkung deckt sich im wesentlichen mit jener atomistisch-kinetischen Auffassung, welche ich in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[3]) entwickelt habe. Diese kinetische Auffassung beruht auf der Annahme, dass der Katalysator mit den reagierenden Molekeln oder mit den Zwischenstufen, welche die Molekeln bei der Reaktion zu durchlaufen haben, selbst in Reaktion tritt.

Auch nach der kinetischen Auffassung ist es möglich, dass ein Katalysator in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit der ersten, sondern mit einer höheren Potenz der Konzentration eintritt[4]).

Ebenso führt die kinetische Auffassung zu der im § 12 gemachten Annahme, dass, wenn eine Reaktion auch ohne Zusatz eines Katalysators eintritt und durch letzteren beschleunigt wird, der beschleunigende Vorgang als Nebenwirkung aufzufassen ist. Es treten zwei Reaktionen nebeneinander ein, von denen die eine vom Katalysator nicht beeinflusst

---

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 262 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 309 (1900).

[3]) Über die Umlagerung des Cinchonins (ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung). Monatshefte für Chemie **21**, 385 (1900); diese Zeitschrift **34**, 290 (1900).

[4]) Eine andere Deutung der katalytischen Wirkungen nach höheren Potenzen der Konzentration des Katalysators findet sich bei Noyes, diese Zeitschrift **19**, 599 (1896).

wird, während die zweite ohne seine Gegenwart nicht möglich ist; beide führen dieselben Ausgangsstoffe in dieselben Produkte über.

Endlich muss auch die kinetische Betrachtungsweise katalytische Verzögerungen als „Einfluss des Mediums“ oder als Einwirkungen des Katalysators auf intermediäre Umwandlungsprodukte auffassen. Die letztere Auffassung stellt eigentlich auch einen Einfluss des Mediums dar, indem sie darauf hinausläuft, dass durch den verzögernden Katalysator der reaktionsfähige (aktive) Anteil des katalytisch beeinflussten Körpers vermindert wird.

Diese Übereinstimmung der atomistisch-kinetischen und der hier gegebenen formalen Darstellung beruht darauf, dass die Einbeziehung der Katalysatoren in die Reaktionsgleichungen ebenso wie die kinetische Auffassung den Gedanken zum Ausdrucke bringt, die Katalysatoren seien nach dem Massenwirkungsgesetz an der Reaktion beteiligt.

IV. Konstante Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reaktionen.

§ 15. Um zu zeigen, wie mit Hilfe der gegebenen allgemeinen Formulierung der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme bei konstantem Volum ermittelt werden kann, welche Formen von Reaktionsgleichungen bestimmten Bedingungen genügen, soll nunmehr die Frage untersucht werden: In welchen Fällen ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reaktionen von der Zeit unabhängig?

Es wird nicht vorausgesetzt, dass nur diese zwei Reaktionen stattfinden.

§ 16. Sollen etwa die Geschwindigkeiten der Reaktionen I und II (§ 1) in einem konstanten (von der Zeit unabhängigen) Verhältnisse stehen, so muss die Gleichung $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \text{Konst.}$ erfüllt sein.

Die Einsetzung der Werte aus den Gleichungen (3) (§ 6) ergiebt:

$$\frac{k_1}{k_2}(A_1 - \xi_1)^{n_1-\sigma_1}(A_2 - \xi_2)^{n_2-\sigma_2}(A_3 - \xi_3)^{n_3-\sigma_3}\ldots = K, \qquad (4)$$

wo K von der Zeit unabhängig ist.

Diese Gleichung muss für alle Zeiten, daher auch für $t = 0$ gelten. Daraus folgt:

$$K = \frac{k_1}{k_2} A_1^{n_1-\sigma_1} A_2^{n_2-\sigma_2} A_3^{n_3-\sigma_3}\ldots \qquad (5)$$

§ 17. Die Erfüllung der Gleichung (4) wird nicht behindert durch jene Molekelarten, deren **Konzentration unveränderlich** ist.

Unveränderliche Konzentration einer Molekelart kann in zwei Fällen vorliegen: 1. wenn diese Molekelart bei keiner der im System stattfindenden Reaktionen gebildet oder verbraucht wird, wenn also diese Molekelart bei jenen Reaktionen, an denen sie überhaupt beteiligt ist, lediglich als Katalysator wirkt; 2. wenn diese Molekelart bei einem Teile der Reaktionen gebildet, bei einem anderen Teile verbraucht wird, und zwar derart, dass in jedem Augenblicke die gesamte Konzentrationsänderung dieser Molekelart Null ist. Unter welchen Umständen dieser Fall eintreten kann, wird im Abschnitte V untersucht werden.

Annähernd unveränderliche Konzentration einer Molekelart liegt ferner vor, wenn sie in grossem Überschusse vorhanden ist. Dann kann das betreffende ξ neben dem A vernachlässigt werden.

§ 18. Die Gleichung (4) wird befriedigt, wenn $\frac{k_1}{k_2}$ Null oder unendlich ist, wenn also eine der beiden **Geschwindigkeitskonstanten Null** oder **unendlich** ist.

§ 19. Ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ein **endliches**, so kann die Gleichung (4) nur befriedigt werden, wenn die Konzentrationen (die $A-\xi$) aller Molekelarten, deren Konzentration nicht (entsprechend den im § 17 erwähnten Fällen) unveränderlich ist, herausfallen. Das kann wieder auf **zwei Arten** geschehen: 1. indem die Exponenten jener Faktoren, deren $A-\xi$ als mit der Zeit veränderlich zu betrachten ist, gleich Null werden; 2. indem für jenen Teil der Faktoren, deren Exponenten nicht Null sind, und deren $A-\xi$ von der Zeit abhängen, die Bedingung $(A_1-\xi_1)^{n_1-o_1}(A_2-\xi_2)^{n_2-o_2}\ldots = \text{Konst.}$ in anderer Weise erfüllt wird.

§ 20. Der **erste** der im vorigen Paragraphen erwähnten Fälle giebt die Bedingungen: $n_1 = o_1$, $n_2 = o_2$ u. s. w.

Das heisst: Die linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen müssen hinsichtlich der Molekelarten von veränderlicher Konzentration identisch sein.

Wenn für alle Molekelarten diese Bedingung erfüllt ist, so wird $K=\frac{k_1}{k_2}$; das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten ist in jedem Augenblicke gleich dem der Geschwindigkeitskonstanten, unabhängig von den Anfangsmengen der reagierenden Stoffe.

§ 21. Die Gleichungen der beiden Reaktionen mit konstantem Geschwindigkeitsverhältnisse haben dann die Form:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \cdots$$
$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow \beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \cdots$$

Hierbei sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. $n_1 = 0$. Dann wird der Stoff M_1 bei keiner der beiden Reaktionen verbraucht und wirkt auch nicht katalytisch; wohl aber kann er bei einer oder bei beiden gebildet werden.

2. $n_1 < \alpha_1$, aber von Null verschieden. Dann wird M_1 bei der betreffenden Reaktion gebildet und wirkt ausserdem als Katalysator.

3. $n_1 = \alpha_1$. M_1 wirkt bei dieser Reaktion nur als Katalysator. Seine Menge kann aber durch andere Reaktionen verändert werden.

4. $n_1 > \alpha_1$. M_1 wird bei der betreffenden Reaktion verbraucht. Wenn α_1 von Null verschieden ist, wirkt es ausserdem als Katalysator.

§ 22. Fall 1 besagt, dass mit dem Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen zwei Reaktionen beliebige Stoffe verträglich sind, welche nur auf den rechten Seiten der zwei vollständigen Reaktionsgleichungen vorkommen, also bei diesen Reaktionen weder katalytisch wirken, noch verbraucht werden. Das ist selbstverständlich, weil solche Stoffe auf die beiden Geschwindigkeitsgleichungen keinen Einfluss haben.

§ 23. Die Kombinationen der Fälle 2. bis 4. geben verschiedene Reaktionstypen, bei denen konstante Geschwindigkeitsverhältnisse auftreten können.

Entspricht eine Molekelart in beiden Reaktionsgleichungen dem Falle 4, so sind die Reaktionen in Bezug auf diesen Stoff Nebenwirkungen.

Beispiele:

	Vollständige Reaktionsgleichung	Gewöhnliche Reaktionsgleichung	Katalysatoren
I.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_3$	Ebenso	—
II.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_4$		
I.	$M_1 + 2M_2 \rightarrow M_3$	$M_1 + 2M_2 \rightarrow M_3$	—
II.	$M_1 + 2M_2 \rightarrow M_2 + M_4$	$M_1 + M_2 \rightarrow M_4$	M_2

§ 24. In den Fällen 2 und 3 beeinflusst die betreffende Molekelart die Reaktionsgeschwindigkeit nur als Katalysator. Diese Fälle können also nur zusammen mit 4. vorkommen.

§ 25. Kombinationen der Fälle 3. und 4. ergeben Nebenwirkungen hinsichtlich eines Teiles der reagierenden Stoffe, verbunden mit katalytischen Beeinflussungen, oder Reaktionspaare, deren gewöhnliche Reaktionsgleichungen entweder durchaus verschiedene Stoffe enthalten oder nur entstehende Stoffe gemeinsam haben, welche aber infolge katalytischer Wirkungen identische linke Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen besitzen.

Beispiele:

	Vollständige Reaktionsgleichung	Gewöhnliche Reaktionsgleichung	Katalysatoren
I.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_3$	$M_1 + M_2 \rightarrow M_3$	—
II.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_2 + M_4$	$M_1 \rightarrow M_4$	M_2
I.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + M_3$	$M_2 \rightarrow M_3$	M_1
II.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_2 + M_4$	$M_1 \rightarrow M_4$	M_2
I.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_2 + M_3$	$M_1 \rightarrow M_3$	M_2
II.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + M_3$	$M_2 \rightarrow M_3$	M_1

§ 26. Kombinationen der Fälle 2. und 4. (eventuell neben 3.) geben Folgewirkungen. Denn dann wird der Stoff bei der einen Reaktion gebildet und bei der anderen verbraucht und bildet daher ein Zwischenprodukt. Allerdings handelt es sich da um Folgewirkungen von ganz besonderer Art, für die es bisher kein Beispiel zu geben scheint. Bei der Reaktion, welche dem Falle 2. entspricht, muss das Zwischenprodukt zugleich als Katalysator wirken, derart, dass die Reaktion bei Abwesenheit des Katalysators überhaupt nicht eintritt. Ist der betreffende Stoff nicht vom Anfang an da, so treten beide Reaktionen nicht ein. Ist aber der Stoff vom Anfang an da, so kann die Reaktion, bei welcher er verbraucht wird, schon beginnen, ehe durch die andere Reaktion merkliche Mengen dieses Stoffes gebildet werden.

Beispiel:

	Vollständige Reaktionsgleichung	Gewöhnliche Reaktionsgleichung	Katalysator
I.	$M_1 + M_2 \rightarrow 2\,M_2$	$M_1 \rightarrow M_2$	M_2
II.	$M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + M_3$	$M_2 \rightarrow M_3$	M_1

Es ist ersichtlich, dass es sich um eine Folgewirkung handelt, bei der M_2 das Zwischenprodukt ist. Aber bei Abwesenheit von M_2 tritt gar keine Reaktion ein, und bei Zusatz von M_2 ist die zweite Reaktion auf die Bildung von M_2 durch die erste Reaktion nicht angewiesen; wohl aber wird ihr Verlauf dadurch beeinflusst.

Als spezieller Fall der Folgewirkungen können auch Gegenwirkungen hierher gehören.

Beispiel[1]).

Vollständige Reaktionsgleichung	Gewöhnliche Reaktionsgleichung	Katalysator
$M_1 + M_2 \rightarrow 2\,M_1$	$M_2 \rightarrow M_1$	M_1
$M_1 + M_2 \rightarrow 2\,M_2$	$M_1 \rightarrow M_2$	M_2

[1]) Dieses Reaktionspaar hat merkwürdige Eigenschaften. Für $k_1 = k_2$ befinden sich die Stoffe M_1 und M_2 in jedem Verhältnisse im Gleichgewichte. Für $k_1 \gtrless k_2$ tritt vollständiger Umsatz im einen oder anderen Sinne ein.

§ 26a. Gemäss § 6a können in einem Teile der Reaktionsgleichungen Molekelarten oder Gruppen von Molekelarten durch andere ersetzt werden, welche mit ihnen durch ein sich unendlich *rasch einstellendes Gleichgewicht* verknüpft sind, ohne dass dadurch das konstante Geschwindigkeitsverhältnis gestört wird.

Das sich unendlich rasch einstellende Gleichgewicht entspreche der Gleichung:

$$(A_1 - \xi_1)^{n_1}(A_2 - \xi_2)^{n_2}\cdots = \varkappa (A_{\nu+1} - \xi_{\nu+1})^{n_{\nu+1}}(A_{\nu+2} - \xi_{\nu+2})^{n_{\nu+2}}\cdots$$

Dann herrscht ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis nicht bloss zwischen den Reaktionen:

$$\text{I.}\quad n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots + X \rightarrow Y$$

und:

$$\text{II.}\quad n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots + X \rightarrow Z,$$

sondern auch zwischen den Reaktionen:

$$\text{I'.}\quad n_{\nu+1} M_{\nu+1} + n_{\nu+2} M_{\nu+2} + \cdots + X \rightarrow Y$$

und:

$$\text{II.}\quad n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots + X \rightarrow Z.$$

X bedeutet Glieder, die sich auf nicht dem Gleichgewichte angehörige Molekelarten beziehen. In letzterem Falle geht Gleichung (4) über in:

$$K = \frac{k'_1 (A_{\nu+1} - \xi_{\nu+1})^{n_{\nu+1}} \cdots}{k_2 (A_1 - \xi_1)^{n_1} \cdots},$$

wo k'_1 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion I' ist. Daraus folgt $K = \frac{k'_1}{k_2 \varkappa}$, während beim Reaktionspaare I und II $K = \frac{k_1}{k_2}$ ist. Sind die linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen durch die in ihnen auftretenden hylotropen Formen verschieden, sonst aber identisch, so tritt in den Ausdruck für das Geschwindigkeitsverhältnis auch die Gleichgewichtskonstante der hylotropen Gruppe ein.

Der Zahlenwert des Geschwindigkeitsverhältnisses ist selbstverständlich davon unabhängig, ob man bei der Berechnung der ersten Reaktion die Reaktionsgleichung I oder I' zu Grunde legt. Die errechnete Geschwindigkeitskonstante ist entweder k_1 oder $k'_1 = k_1 \varkappa$ (vergl. § 6a). K bleibt immer gleich $\frac{k_1}{k_2}$.

Dass dem § 6a entsprechende hylotrope Formen wie identische Molekelarten zu behandeln sind, ist auch im folgenden festzuhalten.

Ein Beispiel für diesen Fall folgt im § 38b.

§ 27. Im vorstehenden ist die Bedingung entwickelt worden, welcher die beiden Reaktionsgleichungen genügen müssen, damit ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis entsprechend dem ersten, im § 19 erwähnten Falle auftritt. Die Bedingung besteht in der Gleichheit der

linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen hinsichtlich der Molekelarten von veränderlicher Konzentration.

Es ist nunmehr noch zu untersuchen, in welchen Fällen konstante Geschwindigkeitsverhältnisse, entsprechend dem **zweiten** im § 19 erwähnten Falle anftreten. Es muss also:

$$(A_1 - \xi_1)^{n_1 - o_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2 - o_2} \cdots = \text{Konst.} \qquad (6)$$

sein, ohne dass $n_1 = o_1$, $n_2 = o_2 \ldots$ ist.

In der Regel ist Gleichung (6) bei veränderlichem ξ nur erfüllbar, wenn Gleichungen von folgender Form gelten:

$$A_1 - \xi_1 = C_1 \varphi(t),\ A_2 - \xi_2 = C_2 [\varphi(t)]^{\nu_2} \text{ u. s. w.}, \qquad (7)$$

wo $\varphi(t)$ eine und dieselbe Funktion der Zeit ist, während die C und ν konstant sind. Dann geht Gleichung (6) über in:

$$C_1^{n_1 - o_1} C_2^{n_2 - o_2} \ldots \varphi(t)^{(n_1 - o_1) + \nu_2 (n_2 - o_2) + \cdots} = \text{Konst.}$$

Diese Gleichung wird erfüllt durch:

$$(n_1 - o_1) + \nu_2 (n_2 - o_2) + \nu_3 (n_3 - o_3) + \cdots = 0. \qquad (8)$$

Selbstverständlich können die Faktoren der Gleichung (6) auch gruppenweise den Gleichungen (7) und (8) genügen, wodurch dann ebenfalls die Gleichung (6) befriedigt wird.

Auflösungen der Gleichung (8) sind immer möglich. Unter diese Lösungen gehören auch $n_1 - o_1 = 0$ u. s. w., welcher Fall bereits im vorigen behandelt ist.

Lösungen wie $\nu_2 = 0$ bieten ebenfalls nichts Neues, da sie zu $A_2 - \xi_2 = C_2$ führen, also angeben, dass die betreffende Molekelart von unveränderlicher Konzentration ist, was bereits in § 17 besprochen wurde.

In der Regel sind jedoch auch andere Lösungen möglich.

§ 28. Die Konstanten C in den Gleichungen (7) können in folgender Weise ausgewertet werden.

Diese Gleichungen müssen für jedes t gelten. Für $t = 0$ ist $\xi_1 = \xi_2 = \cdots = 0$, daher:

$$C_1 = \frac{A_1}{\varphi(0)}, \qquad C_2 = \frac{A_2}{[\varphi(0)]^{\nu_2}}, \qquad C_3 = \frac{A_3}{[\varphi(0)]^{\nu_3}} \cdots$$

Somit ist: $A_1 - \xi_1 = A_1 \dfrac{\varphi(t)}{\varphi(0)}$, $A_2 - \xi_2 = A_2 \left[\dfrac{\varphi(t)}{\varphi(0)}\right]^{\nu_2}$ u. s. w. (9)

Ferner: $\xi_1 = A_1 \left\{1 - \dfrac{\varphi(t)}{\varphi(0)}\right\}$, $\xi_2 = A_2 \left\{1 - \left[\dfrac{\varphi(t)}{\varphi(0)}\right]^{\nu_2}\right\}$ u. s. w. (10)

§ 29. Die Erfüllung der Gleichungen (8) und (9) ist hinreichend, um das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Reaktionen konstant zu machen.

Die Gleichungen (9) werden jedoch nur in verhältnismässig seltenen Fällen erfüllt sein. Ich bin nicht in der Lage, die Formen von Reaktionsgleichungen, bei denen die Gleichungen (9) zutreffen, systematisch zu entwickeln. Jedenfalls kommt es aber nicht nur (wie bei dem im § 20 behandelten Falle) auf die zwei Reaktionsgleichungen an, deren Geschwindigkeitsverhältnis konstant sein soll, sondern auf alle daneben verlaufenden Reaktionen, welche die Konzentrationen (die ξ) der in den beiden betrachteten Geschwindigkeitsgleichungen vorkommenden Stoffe verändern.

§ 30. Es lässt sich jedoch leicht zeigen, dass eine notwendige (aber noch nicht hinreichende) Bedingung für die Existenz einer die Gleichungen (9) befriedigenden Funktion $\varphi(t)$ in dem Stattfinden gewisser Beziehungen zwischen den in den Geschwindigkeitsgleichungen aller nach § 29 zu berücksichtigenden Reaktionen vorkommenden Konstanten (Geschwindigkeitskoëffizienten, Anfangskonzentrationen, Koëffizienten der Reaktionsgleichungen) besteht.

Angenommen, es existiere eine Funktion $\varphi(t)$, welche die Gleichungen (9) erfüllt, so ergiebt sich durch Differentiation der Gleichungen (10):

$$\frac{d\xi_1}{dt} = -A_1 \frac{\varphi'(t)}{\varphi(0)}, \qquad \frac{d\xi_2}{dt} = -\nu_2 A_2 \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)}\right]^{\nu_2-1} \frac{\varphi'(t)}{\varphi(0)},$$

$$\frac{d\xi_3}{dt} = -\nu_3 A_3 \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)}\right]^{\nu_3-1} \frac{\varphi'(t)}{\varphi(0)} \text{ u. s. w.}$$

Daraus folgt:

$$\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} = \frac{\nu_2 A_2}{A_1} \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)}\right]^{\nu_2-1}, \quad \frac{d\xi_3}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} = \frac{\nu_3 A_3}{A_1} \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)}\right]^{\nu_3-1} \text{ u. s. w.}$$

Diese Gleichungen müssen für jeden Wert von t gelten, daher auch für $t = 0$. Für diesen Fall gehen sie über in:

$$\left(\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt}\right)_{t=0} = \frac{\nu_2 A_2}{A_1}, \quad \left(\frac{d\xi_3}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt}\right)_{t=0} = \frac{\nu_3 A_3}{A_1} \text{ u. s. w.} \qquad (11)$$

Für die gleichen Quotienten lassen sich aber Ausdrücke gewinnen, welche unabhängig von jeder besonderen Voraussetzung gültig sind.

Differenziert man die Gleichungen (2) (§ 4), so erhält man:

$$\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} = \frac{(n_2-\alpha_2)\frac{dx}{dt} + (o_2-\beta_2)\frac{dy}{dt} + (p_2-\gamma_2)\frac{dz}{dt} + \cdots}{(n_1-\alpha_1)\frac{dx}{dt} + (o_1-\beta_1)\frac{dy}{dt} + (p_1-\gamma_1)\frac{dz}{dt} + \cdots} \text{ u. s. w.}$$

Aus den Gleichungen (3) (§ 6) ergeben sich die Werte, welche $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt} \cdots$ für $t = 0$ annehmen.

Man hat:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = k_1 A_1^{n_1} A_1^{n_2} \ldots$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Daher ist:

$$\left(\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt}\right)_{t=0} = \frac{(n_2-\alpha_2)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2}\cdots + (o_2-\beta_2)k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2}\cdots + \cdots}{(n_1-\alpha_1)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2}\cdots + (o_1-\beta_1)k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2}\cdots + \cdots}$$

$$\left(\frac{d\xi_3}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt}\right)_{t=0} = \frac{(n_3-\alpha_3)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2}\cdots + (o_3-\beta_3)k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2}\cdots + \cdots}{(n_1-\alpha_1)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2}\cdots + (o_1-\beta_1)k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2}\cdots + \cdots}$$

u. s. w.

Vergleicht man diese Ausdrücke mit den Gleichungen (11), so folgt, dass eine die Gleichungen (9) befriedigende Funktion $\varphi(t)$ nur existieren kann, wenn folgende Gleichungen erfüllt sind:

$$\left.\begin{aligned} \nu_2 &= \frac{(n_2-\alpha_2)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2-1} A_3^{n_3}\cdots + (o_2-\beta_2)k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2-1} A_3^{o_3}\cdots + \cdots}{(n_1-\alpha_1)k_1 A_1^{n_1-1} A_2^{n_2} A_3^{n_3}\cdots + (o_1-\beta_1)k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2} A_3^{o_3}\cdots + \cdots} \\ \nu_3 &= \frac{(n_3-\alpha_3)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} A_3^{n_3-1}\cdots + (o_3-\beta_3)k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} A_3^{o_3-1}\cdots + \cdots}{(n_1-\alpha_1)k_1 A_1^{n_1-1} A_2^{n_2} A_3^{n_3}\cdots + (o_1-\beta_1)k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2} A_3^{o_3}\cdots + \cdots} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} (12)$$

Es müssen aber auch bei Erfüllung dieser Gleichungen nicht notwendig die Gleichungen (9) befriedigt sein.

Da zu den Gleichungen (12) noch die Gleichung (8) hinzutritt, hat man eine Gleichung mehr, als die Zahl der ν beträgt. Durch Einsetzung der ν-Werte aus (12) in (8) erhält man eine Gleichung, welche erfüllt sein muss, wenn die Geschwindigkeiten der Reaktionen I und II in einem konstanten Verhältnisse stehen sollen. Diese Gleichung drückt eine Beziehung zwischen den k, A, n, $o \ldots$, α, $\beta \ldots$ aus und lautet:

$$\left.\begin{aligned} 0 = {} & (n_1-o_1)[(n_1-\alpha_1)k_1 A_1^{n_1-1} A_2^{n_2} A_3^{n_3}\ldots + \\ & \qquad + (o_1-\beta_1)k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2} A_3^{o_3}\ldots + \ldots] \\ & + (n_2-o_2)[(n_2-\alpha_2)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2-1} A_3^{n_3}\ldots + \\ & \qquad + (o_2-\beta_2)k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2-1} A_3^{o_3}\ldots + \ldots] \\ & + (n_3-o_3)[(n_3-\alpha_3)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} A_3^{n_3-1}\ldots + \\ & \qquad + (o_3-\beta_3)k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} A_3^{o_3-1}\ldots + \ldots] \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} (13)$$

Bei Bildung des ersten Gliedes dieses Ausdruckes sind alle nebeneinander verlaufenden Reaktionen zu berücksichtigen, welche die Menge

von M_1 verändern, ebenso für das zweite Glied alle, welche die Menge M_2 verändern u. s. w. Die Zahl der Glieder hängt dagegen nur von von jenen Molekelarten ab, welche auf den linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen jener Reaktionen vorkommen, zwischen denen das konstante Geschwindigkeitsverhältnis bestehen soll, und deren Konzentration nicht unveränderlich ist. Die Gleichung schliesst den Fall ein, dass die Bedingung des § 27 für die Stoffe gruppenweise erfüllt ist, ferner den Fall des § 20.

Gleichung (13) muss immer erfüllt sein, wenn ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis auftreten soll. Insbesondere bleibt sie auch dann eine hierfür notwendige Bedingung, wenn ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis möglich sein sollte, ohne dass die Gleichungen (7) erfüllt sind. Man kann sie nämlich ohne jede weitere Voraussetzung aus Gleichung (4) ableiten.

Nimmt man von der Gleichung (4) den Logarithmus und differenziert die so erhaltene Gleichung, so bekommt man:

$$0 = \frac{n_1 - o_1}{A_1 - \xi_1}\frac{d\xi_1}{dt} + \frac{n_2 + o_2}{A_2 - \xi_2}\frac{d\xi_2}{dt} + \cdots$$

Diese Gleichung muss für jedes t erfüllt sein, wenn ein konstantes Umwandlungsverhältnis auftreten soll. Setzt man in dieser Gleichung die Werte für $t = 0$ ein, so erhält man Gleichung (13) als notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten einen konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses bei beliebiger Form der Geschwindigkeitsgleichungen.

§ 31. Als Beispiel zu dem Besprochenen soll untersucht werden, wie die Reaktionsgleichungen beschaffen sein müssen, damit die Reaktionsgeschwindigkeiten bei beliebigen Anfangskonzentrationen in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen, wenn nur zwei Reaktionen stattfinden, und die Zahl der auf den linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen vorkommenden Molekelarten im ganzen zwei ist. Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen sollen endliche Werte haben.

Die vollständigen Reaktionsgleichungen sind dann:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \alpha_3 M_3 + \cdots$$
$$o_1 M_1 + o_2 M_2 \rightarrow \beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \beta_3 M_3 + \cdots$$

§ 32. Nach § 20 tritt ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis auf, wenn $n_1 = o_1$ und $n_2 = o_2$ ist. Die Beschaffenheit der Reaktionspaare, welche dieser Bedingung genügen, ist bereits in § 21 bis 26 erörtert worden.

Es kann aber auch ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis entsprechend dem in § 27 besprochenen Falle auftreten. Eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung dafür ist die Erfüllung der Gleichung (13) (§ 30).

Im vorliegenden Falle nimmt die Gleichung (13) die Form an:

$$0 = (n_1 - o_1)[(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1-1} A_2^{n_2} + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2}] + (n_2 - o_2)[(n_2 - \alpha_2) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2-1} + (o_2 - \beta_2) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2-1}]. \quad (14)$$

Von den Anfangskonzentrationen unabhängige Lösungen dieser Gleichung sind nur möglich, wenn entweder die vier Gleichungen:

$$\begin{aligned} (n_1 - o_1)(n_1 - \alpha_1) &= 0, & (n_1 - o_1)(o_1 - \beta_1) &= 0, \\ (n_2 - o_2)(n_2 - \alpha_2) &= 0, & (n_2 - o_2)(o_2 - \beta_2) &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

erfüllt sind, oder wenn nur ein Teil dieser Gleichungen erfüllt ist und aus den übrig bleibenden Gliedern der Gleichung (14) die A durch Nullwerten ihrer Exponenten herausfallen oder durch Division weggeschafft werden können.

In den Gleichungen (15) sind die dem § 20 entsprechenden Lösungen ($n_1 = o_1$, $n_2 = o_2$) mitenthalten. Ist etwa n_1 von o_1 verschieden, so können die Gleichungen (15) nur durch $n_1 = \alpha_1$, $o_1 = \beta_1$ befriedigt werden. Dann ist der Stoff M_1 bei beiden Reaktionen nur Katalysator, also von unveränderlicher Konzentration; auch dieser Fall gehört unter § 20, da die Molekelarten von unveränderlicher Konzentration nicht berücksichtigt zu werden brauchen (§ 17). Die Lösung $n_1 - \alpha_1 = o_1 - \beta_1 = n_2 - \alpha_2 = o_2 - \beta_2 = 0$ hat keinen Sinn, da in diesem Falle überhaupt keine Reaktion möglich ist.

§ 33. Dagegen erhält man neue Lösungen, wenn nur ein Teil der Gleichungen (15) erfüllt ist. Man überzeugt sich leicht, dass nur $n_1 - \alpha_1 = o_2 - \beta_2 = 0$ oder $o_1 - \beta_1 = n_2 - \alpha_2 = 0$ in Betracht kommt; diese beiden Fälle führen natürlich zur selben Form der Reaktionsgleichungen, da sie durch Vertauschung der gleichwertigen Indizes 1 und 2 ineinander übergehen.

Setzt man $n_1 - \alpha_1 = o_2 - \beta_2 = 0$, so geht die Gleichung (14) über in:

$$0 = (n_1 - o_1 (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2} + (n_2 - o_2)(n_2 - \alpha_2) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2-1}.$$

Aus dieser Gleichung lassen sich A_1 und A_2 wegschaffen, wenn man setzt $o_1 - 1 = n_1$ und $o_2 = n_2 - 1$.

Dann bleibt $0 = (n_1 - o_1)(o_1 - \beta_1) k_2 + (n_2 - o_2)(n_2 - \alpha_2) k_1$, woraus durch Einsetzung der Werte $o_1 = n_1 + 1$, $o_2 = n_2 - 1$ entsteht:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{n_1 + 1 - \beta_1}{n_2 - \alpha_2}. \quad (15a)$$

Die vollständigen Reaktionsgleichungen lauten dann:

I. $$n_1 M_1 + n_2 M_2 \rightarrow n_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \alpha_3 M_3 + \ldots$$

II. $$(n_1 + 1) M_1 + (n_2 - 1) M_2 \rightarrow \beta_1 M_1 + (n_2 - 1) M_2 + \beta_3 M_3 \ldots$$

In diesen Reaktionsgleichungen muss jedenfalls $n_2 > \alpha_2$ und $n_1 + 1 > \beta_1$ sein, da sonst überhaupt kein Stoff verbraucht würde.

Die gewöhnlichen Reaktionsgleichungen sind:

I. $$(n_2 - \alpha_2) M_2 \rightarrow \alpha_3 M_3 + \cdots$$

II. $$(n_1 + 1 - \beta_1) M_1 \rightarrow \beta_3 M_3 + \cdots$$

Es handelt sich also um Reaktionen, welche hinsichtlich der verschwindenden Stoffe völlig verschieden sind.

Wenn die vollständigen Reaktionsgleichungen die hier angegebene Form haben, und wenn ausserdem die Geschwindigkeitskonstanten in der durch Gleichung (15a) angegebenen Beziehung stehen, so können bei beliebigen Anfangskonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeiten in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen. Da aber die Bedingungen des § 30 nur notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses sind, ist noch zu prüfen, ob die Konstanz dieses Verhältnisses hier wirklich zutrifft. Im vorliegenden Falle ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten wirklich konstant.

Die Geschwindigkeitsgleichungen sind nach § 6:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - \xi_1)^{n_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A_1 - \xi_1)^{n_1 + 1} (A_2 - \xi_2)^{n_2 - 1}.$$

Daher ist:
$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{A_1 - \xi_1}{A_2 - \xi_2}. \tag{16}$$

Nach § 4 ist $\xi_1 = (n_1 + 1 - \beta_1) y$, $\xi_2 = (n_2 - \alpha_2) x$.

Die Integration der Gleichung (16) giebt:

$$\frac{1}{n_1 + 1 - \beta_1} l \frac{A_1 - (n_1 + 1 - \beta_1) y}{A_1} = \frac{k_2}{k_1 (n_2 - \alpha_2)} l \frac{A_2 - (n_2 - \alpha_2) x}{A_2}$$

woraus folgt:

$$y = \frac{A_1}{n_1 + 1 - \beta_1} \left\{ 1 - \left[\frac{A_2 - (n_2 - \alpha_2) x}{A_2} \right]^{\frac{k_2 (n_1 + 1 - \beta_1)}{k_1 (n_2 - \alpha_2)}} \right\}.$$

Durch Einführung der durch die Gleichung (15a) ausgedrückten Bedingung folgt:

$$y = \frac{A_1}{n_1 + 1 - \beta_1} \left[1 - \frac{A_2 - (n_2 - \alpha_2) x}{A_2} \right] = \frac{(n_2 - \alpha_2) A_1 x}{(n_1 + 1 - \beta_1) A_2}.$$

Durch Einführung dieses Wertes von y in die Gleichung (16) erhält man $\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 A_1}{k_1 A_2}$. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten ist also in diesem Falle wirklich von der Zeit unabhängig. Mit Hilfe des für beliebige k-Werte gültigen Wertes von y würde man erhalten:

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{k_1} \frac{A_1 \left[A_2 - (n_2 - \alpha_2)x\right]^{\frac{k_2(n_1+1-\beta_1)}{k_1(n_2-\alpha_2)}} - 1}{A_2^{\frac{k_2(n_1+1-\beta_1)}{k_1(n_2-\alpha_2)}}}.$$

Man sieht sofort, dass die Erfüllung der Gleichung (15a) für die Konstanz des Geschwindigkeitsverhältnisses notwendig ist.

Spezielle Fälle sind beispielsweise:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & M_2 \rightarrow \alpha_3 M_3 + \cdots \\ \text{II.} & M_1 \rightarrow \beta_3 M_3 + \cdots \end{array}\right\} \text{ für } k_2 = k_2$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + \alpha_3 M_3 + \cdots \\ \text{II.} & 2M_1 \rightarrow \beta_3 M_3 + \cdots \end{array}\right\} \text{ für } k_1 = 2k_2.$$

§ 34. Bei Reaktionsgleichungen von der im § 31 angegebenen Form können ausserdem konstante Geschwindigkeitsverhältnisse bei bestimmten Werten der Anfangskonzentrationen auftreten. Ich beschränke mich darauf, ein Beispiel zu geben.

Es seien die vollständigen Reaktionsgleichungen:

$$\text{I.} \quad M_1 + 2M_2 \rightarrow \alpha_3 M_3 + \alpha_4 M_4 + \cdots$$

$$\text{II.} \quad 2M_1 + M_2 \rightarrow \beta_3 M_3 + \beta_4 M_4 + \cdots$$

Die Gleichung (13) geht über in:

$$0 = k_1 A_2 (2A_1 - A_2) + k_2 A_1 (A_1 - 2A_2).$$

Dieser Gleichung kann u. a. durch $A_1 = A_2$, $k_1 = k_2$ genügt werden. Man hat:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x - 2y)(A - 2x - y)^2$$

und:

$$\frac{dy}{dt} = k(A - x - 2y)^2(A - 2x - y).$$

Durch Integration von $\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{A - x - 2y}{A - 2x - y}$ erhält man $l \frac{^2/_3 A - x - y}{(x-y)^3} = \infty$, woraus $y = x$ folgt. Die Gleichheit von x und y ergiebt sich übrigens auch daraus, dass die Geschwindigkeitsgleichungen durch Vertauschung von x und y keine Veränderung erfahren. Es tritt also auch in diesem Falle ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis $\left(\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = 1\right)$ auf.

Ein anderes Beispiel ist das zu einem Gleichgewichte führende Reaktionspaar $M_1 \rightarrow M_2$ und $M_2 \rightarrow M_1$. Aus Gleichung (13) folgt $k_1 A_1 = k_2 A_2$. Man erhält also das in diesem Falle selbstverständliche Resultat, dass ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis nur auftritt, wenn die beiden Molekelarten von Anfang an in den dem Gleichgewichte entsprechenden Konzentrationen da sind. Dann sind eben die Reaktionsgeschwindigkeiten gleich, ihr Verhältnis also eins.

§ 35. Dass die Erfüllung der Gleichung (13) keine hinreichende Bedingung für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses ist, soll ebenfalls an einem Beispiele gezeigt werden.

Es sollen die Reaktionen $2M_2 \rightarrow M_3$ und $M_1 \rightarrow M_4$ nebeneinander verlaufen.

Dann ist $\frac{dx}{dt} = k_1(A_2 - 2x)^2$ und $\frac{dy}{dt} = k_2(A_1 - y)$, woraus durch Integration folgt:

$$x = \frac{k_1 A_2^2 t}{2k_1 A_2 t + 1} \quad \text{und} \quad y = A_1(1 - e^{-k_2 t}).$$

Daher ist:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 A_2^2}{(2k_1 A_2 t + 1)^2}, \qquad \frac{dy}{dt} = k_2 A_1 e^{-k_2 t}.$$

Die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten stehen auch dann nicht in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse, wenn man die durch Gleichung (13) gegebene Bedingung erfüllt.

Diese Bedingung ist im vorliegenden Falle $k_2 = 4k_1 A_2$. Man erhält:

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{4A_1}{A_2}(2k_1 A_2 t + 1)^2 e^{-4k_1 A_2 t},$$

welcher Ausdruck von der Zeit abhängt.

Jedenfalls sind konstante Verhältnisse zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten in der Regel nur zu erwarten, wenn die beiden Reaktionen hinsichtlich der Stoffe von veränderlicher Konzentration von gleicher Ordnung sind.

§ 36. Die in § 27 bis 34 besprochenen Fälle von konstanten Geschwindigkeitsverhältnissen unterscheiden sich wesentlich von den in § 20 bis 26 behandelten. Bei letzteren ist das Geschwindigkeitsverhältnis gleich dem Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten, wie in § 20 erwähnt wurde. Bei ersteren dagegen ist das Geschwindigkeitsverhältnis auch von den Anfangskonzentrationen abhängig. Das ergiebt sich unmittelbar aus der Gleichung (5) (§ 16). Zum gleichen Resultate kommt man selbstverständlich auch, wenn man die Gleichung (4) (§ 16) mit Hilfe der Gleichungen (8) (§ 27) und (9) (§ 28) umformt.

Aus Gleichung (5) folgt auch, dass das Geschwindigkeitsverhältnis von den Konzentrationen der Molekelarten von unveränderlicher Konzentration (§ 17) abhängt, wenn für diese Molekelarten nicht die Bedingungen $o - n = 0$ erfüllt sind.

Man kann daher sagen: Ein von den Anfangskonzentrationen und der Zeit unabhängiges endliches Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reaktionen beweist immer die *Gleichheit* der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen.

§ 37. Ein endliches, von der Zeit unabhängiges Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reaktionen tritt auch auf, wenn *für einen Teil der Stoffe die Bedingung des § 17, für einen anderen Teil die Bedingung des § 20 (einschliesslich § 26a) und für den Rest gruppenweise die Bedingung des § 27* erfüllt ist.

Ein einfaches Beispiel dafür sind die vollständigen Reaktionsgleichungen:

$$\text{I.} \quad M_1 + M_2 + M_3 \rightarrow M_1 + M_5$$
$$\text{II.} \quad M_2 + M_4 \rightarrow M_6.$$

Der Stoff M_1 ist von unveränderlicher Konzentration, da er nur an der Reaktion I, und zwar nur als Katalysator beteiligt ist. Für M_2 ist die Bedingung $n_2 = o_2$ erfüllt. Ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis ist möglich, wenn für M_3 und M_4 die Bedingung des § 27 erfüllt ist. Zur Erfüllung dieser Bedingung ist die Befriedigung der Gleichung (13) erforderlich. Diese giebt im vorliegenden Falle $k_1 A_1 = k_2$. In der That tritt dann ein von der Zeit unabhängiges Geschwindigkeitsverhältnis auf.

Man hat:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A_1 (A_2 - x - y)(A_3 - x)$$
$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - x - y)(A_4 - y).$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1 A_1 (A_3 - x)}{k_2 (A_4 - y)},$$

woraus durch Integration:

$$x = A_3 \left[1 - \left(\frac{A_4 - y}{A_4} \right)^{\frac{k_1 A_2}{k_2}} \right]$$

folgt. Setzt man diesen Wert für x in das Geschwindigkeitsverhältnis ein, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1 A_1 (A_4 - y)^{\frac{k_1 A_1}{k_2} - 1}}{k_2 A_4^{\frac{k_1 A_1}{k_2}}}.$$

Man sieht, dass nur für $k_1 A_1 = k_2$ ein konstantes Geschwindigkeitverhältnis auftritt. Sein Wert ist:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1 A_1}{k_2 A_4}.$$

§ 38. Geben zwei Reaktionen infolge Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen (§ 20) ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis, so können *daneben* beliebige *andere Reaktionen* stattfinden, ohne dass die Konstanz gestört wird.

Dasselbe gilt auch, wenn an den beiden Reaktionen Molekelarten von konstanter Konzentration beteiligt sind, vorausgesetzt, dass die weiteren Reaktionen die Konstanz der Konzentration nicht aufheben. Das trifft insbesondere zu für Molekelarten, die in grossem Überschusse vorhanden sind, ferner für jene, die an allen Reaktionen nur als Katalysatoren beteiligt sind.

Im Falle des § 27 dagegen werden die Bedingungen für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses durch das *Hinzutreten weiterer Reaktionen*, an denen teilweise dieselben Molekelarten beteiligt sind, *beeinflusst*, wenn diese Reaktionen die Konzentrationen jener Molekelarten ändern, welche die Geschwindigkeiten der beiden ersten Reaktionen beeinflussen.

Beispielsweise giebt das Reaktionspaar $M_1 \rightarrow M_3$ und $M_2 \rightarrow M_4$ nach § 33 für $k_1 = k_2$ ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis. Findet daneben noch die Reaktion $M_2 \rightarrow M_5$ statt, so wird die notwendige und in diesem Falle auch hinreichende Bedingung für ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis zwischen den beiden ersten Reaktionen $k_1 = k_2 + k_3$.

Ist die dritte Reaktion $M_5 \rightarrow M_2$, so liefert Gleichung (13) $k_1 = k_2 - \frac{A_5 k_3}{A_2}$. Diese Bedingung ist aber keine hinreichende Bedingung für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den beiden ersten Reaktionen, wie man bei der Integration der Geschwindigkeitsgleichungen sieht.

Aus:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - x)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - y + z)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_3 (A_5 - z)$$

folgt: $x = A_1 (1 - e^{-k_1 t})$.

$$y = A_2 + A_5 + \left(\frac{k_2 A_5}{k_2 - k_3} - A_2 - A_5\right) e^{-k_2 t} - \frac{k_2 A_5}{k_2 - k_3} e^{-k_3 t},$$

$$z = A_5 (1 - e^{-k_3 t}).$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{k_1 A_1}\left(A_2 - \frac{k_3 A_5}{k_2 - k_3}\right) e^{(k_1 - k_2)t} + \frac{k_2 k_3 A_5}{k_1 (k_2 - k_3) A_1} e^{(k_1 - k_3)t}.$$

Führt man die aus Gleichung (13) folgende Bedingung ein, so erhält man:

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 A_2}{A_1 (k_2 A_2 - k_3 A_5)}\left\{\left(A_2 - \frac{k_3 A_5}{k_2 - k_3}\right) e^{\frac{k_3 A_5 t}{A_2}} + \frac{k_3 A_5}{k_2 - k_3} e^{\frac{(k_2 - k_3)A_2 - k_3 A_5}{A_2} t}\right\}.$$

Dieser Ausdruck ist im allgemeinen nicht konstant; die Gleichung (13) liefert daher im vorliegenden Falle keine hinreichende Bedingung für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses. Wohl aber wird der Ausdruck konstant in dem speziellen Falle $(k_2 - k_3) A_2 - k_3 A_5 = 0$. Die notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den beiden ersten Reaktionen ist daher:

$$k_3 A_5 = (k_2 - k_1) A_2 = (k_2 - k_3) A_2, \tag{16a}$$

woraus $k_1 = k_3$ folgt.

Man erhält dann: $$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 A_2}{k_3 A_1}.$$

Für $k_2 = k_3$ wird die allgemeine Formel für y unbestimmt. In diesem Falle hat man:

$$y = A_2 + A_5 - (A_2 + A_5 + k_2 A_5 t) e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 (A_2 + k_2 A_5 t)}{k_1 A_1} e^{(k_1 - k_2) t}.$$

Letzterer Ausdruck kann für endliche k und A nicht konstant werden. Dasselbe folgt aus Gleichung (16a). Diese führt für $k_2 = k_3$ zu $A_5 = 0$, also zum Verschwinden der dritten Reaktion.

§ 38a. Von besonderer Wichtigkeit sind die Reaktionen, an welchen Elektrolyte beteiligt sind. In solchen Fällen hat man neben den sonstigen Reaktionen immer die *Reaktionspaare, welche zum Gleichgewichte führen.* Ich will daher noch zwei vollständig durchgerechnete Beispiele geben, in welchen neben den beiden Reaktionen, die auf konstantes Geschwindigkeitsverhältnis untersucht werden sollen, noch ein zu einem Gleichgewichte führendes Reaktionspaar angenommen wird.

Es seien zunächst die stattfindenden Reaktionen I. $M_1 \rightarrow M_3$ II. $M_2 \rightarrow M_4$ III. $M_1 \rightarrow M_2$ IV. $M_2 \rightarrow M_1$. Die Veränderlichen der

vier Reaktionen seien x, y, z, u. Als notwendige Bedingung für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den Reaktionen I und II folgt aus Gleichung (13):

$$0 = k_1 - k_2 + k_3\left(1 + \frac{A_1}{A_2}\right) - k_4\left(1 + \frac{A_2}{A_1}\right). \qquad (16\,b)$$

Setzt man $z - u = v$, so sind die Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - x - z + u) = k_1(A_1 - x - v),$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(A_2 - y + z - u) = k_2(A_2 - y + v),$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt} = k_3(A_1 - x - v) - k_4(A_2 - y + v).$$

Setzt man:

$$\Sigma k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4,$$

$$S = k_1k_2 + k_1k_4 + k_2k_3,$$

$$b = +\sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1k_2 - k_1k_4 - k_2k_3},$$

$$\vartheta_1 = \frac{\Sigma k}{2} + \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1k_2 - k_1k_4 - k_2k_3},$$

$$\vartheta_2 = \frac{\Sigma k}{2} - \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1k_2 - k_1k_4 - k_2k_3},$$

$$T = (k_2 + k_4)A_1 + k_4A_2,$$

so sind die Integrale der Differentialgleichungen:

$$x = -(1 - e^{-\vartheta_1 t})\frac{(T - A_1\vartheta_1)k_1\vartheta_2}{2bS} + (1 - e^{-\vartheta_2 t})\frac{(T - A_1\vartheta_2)k_1\vartheta_1}{2bS},$$

$$y = \frac{k_2}{2bk_4S}\{(1 - e^{-\vartheta_1 t})(T - A_1\vartheta_1)[S - (k_1 + k_3)\vartheta_2] + (1 - e^{-\vartheta_2 t})(T - A_1\vartheta_2)[(k_1 + k_3)\vartheta_1 - S]\},$$

$$v = \frac{1}{2bS}\{-(1 - e^{-\vartheta_1 t})(T - A_1\vartheta_1)(S - k_1\vartheta_2) + (1 - e^{-\vartheta_2 t})(T - A_1\vartheta_2)(S - k_1\vartheta_1)\}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{2b}\{-(T - A_1\vartheta_1)e^{-\vartheta_1 t} + (T - A_1\vartheta_2)e^{-\vartheta_2 t}\},$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_2}{2bk_4}\{(T - A_1\vartheta_1)(k_2 + k_4 - \vartheta_2)e^{-\vartheta_1 t} - (T - A_1\vartheta_2)(k_2 + k_4 - \vartheta_1)e^{-\vartheta_2 t}\}.$$

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1k_4}{k_2} \cdot \frac{-(T - A_1\vartheta_1) + (T - A_1\vartheta_2)e^{2bt}}{(T - A_1\vartheta_1)(k_2 + k_4 - \vartheta_2) - (T - A_1\vartheta_2)(k_2 + k_4 - \vartheta_1)e^{2bt}}.$$

Letzteren Ausdruck kann man auf eine etwas andere Form bringen, indem man Zähler und Nenner mit e^{-2bt} multipliziert.

Der aufgeschriebene Ausdruck wird von der Zeit unabhängig, wenn $T - A_1\vartheta_2 = 0$. Aus dem durch Multiplikation des Zählers und Nenners mit e^{-2bt} umgeformten Ausdrucke ergiebt sich ferner, dass er auch für $T - A_1\vartheta_1 = 0$ konstant wird. Diese beiden Bedingungen für die Konstanz des Geschwindigkeitsverhältnisses lassen sich auf die Form bringen:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{1}{k_4}\left(\frac{\Sigma k}{2} - k_2 - k_4 \mp b\right).$$

Denselben Ausdruck erhält man, wenn man Gleichung (16b) nach $\frac{A_2}{A_1}$ auflöst. Die aus Gleichung (13) folgende Bedingung für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses ist daher im vorliegenden Falle nicht bloss eine notwendige, sondern auch eine hinreichende.

Eine besonders einfache Art, die Gleichung (16b) zu befriedigen, ist gegeben durch $k_1 = k_2$, $k_3 = k_4$, $A_1 = A_2$. Dann ist $x = y = A_1(1 - e^{-k_1 t})$, $v = 0$.

§ 38b. Verlaufen die Reaktionen III und IV mit unendlich grosser Geschwindigkeit, so liegt der Fall des § 26a vor; die linken Seiten der Reaktionsgleichungen I und II sind als identisch zu betrachten. Sie enthalten nämlich hylotrope Formen, zwischen denen sich unendlich rasch ein Gleichgewicht herstellt. In diesem Falle muss nach § 26a zwischen den Reaktionen I und II für beliebige Werte der Geschwindigkeitskonstanten und Anfangskonzentrationen ein von der Zeit unabhängiges Geschwindigkeitsverhältnis auftreten.

Dass dies wirklich der Fall ist, sieht man, wenn man in der im vorigen Paragraphen gegebenen allgemeinen Gleichung für $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt}$ k_3 und k_4 gleich unendlich setzt. Bezeichnet man die Gleichgewichtskonstante $\frac{k_3}{k_4}$ mit $\varkappa$, so wird:

$$\begin{aligned}
\Sigma k &= k_4(\varkappa + 1),\\
S &= k_4(k_1 + k_2\varkappa),\\
b &= \frac{k_4(\varkappa+1)}{2},\\
\vartheta_1 &= k_4(\varkappa+1),\\
\vartheta_2 &= \frac{k_1 + k_2\varkappa}{\varkappa+1}.
\end{aligned}$$

Dadurch wird:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\varkappa A_1 - A_2 + (A_1 + A_2)\, e^{k_4(\varkappa+1)t}}{A_2 - \varkappa A_1 + \varkappa(A_1 + A_2)\, e^{k_4(\varkappa+1)t}} = \frac{\infty}{\infty}.$$

Bestimmt man den Wert dieses Ausdruckes durch Differentiation, oder berücksichtigt man, dass $\varkappa A_1 = A_2$, weil das Gleichgewicht sich unendlich rasch einstellt, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{k_2 \varkappa}.$$

Gleichung (16b) giebt in diesem Falle die selbstverständliche Bedingung $\varkappa A_1 = A_2$.

§ 38c. Es sollen nunmehr folgende Reaktionen betrachtet werden:

I. $M_1 \rightarrow M_4$ II. $M_2 \rightarrow M_5$ III. $M_1 \rightarrow M_3$ IV. $M_3 \rightarrow M_1$.

Die Veränderlichen der vier Reaktionen seien wieder x, y, z, u.

Als notwendige Bedingung für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den Reaktionen I und II ergiebt sich aus Gleichung (13):

$$0 = k_1 - k_2 + k_3 - k_4 \frac{A_3}{A_1}. \tag{16c}$$

Die Geschwindigkeitsgleichungen sind:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - x - v),$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - y),$$

$$\frac{dv}{dt} \; k_3 (A_1 - x - v) - k_4 (A_3 + v),$$

wo $v = z - u$.

Führt man folgende Bezeichnungen ein:

$$\Sigma k = k_1 + k_3 + k_4,$$

$$b = + \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_4},$$

$$\vartheta = \frac{\Sigma k}{2} + \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_4},$$

$$\vartheta' = \frac{\Sigma k}{2} - \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_4}$$

$$\lambda = \frac{k_1}{\vartheta - k_3 - k_4}$$

$$\lambda' = \frac{k_1}{\vartheta' - k_3 - k_4},$$

so sind die Integrale der Differentialgleichungen:

$$x = \frac{k_1 k_3}{2b}\left\{-\frac{k_1 A_1 + \lambda(k_3 A_1 - k_4 A_3)}{\vartheta(\vartheta' - k_3 - k_4)}(1 - e^{-\vartheta t}) + \right.$$
$$\left. + \frac{k_1 A_1 + \lambda'(k_3 A_1 - k_4 A_3)}{\vartheta'(\vartheta - k_3 - k_4)}(1 - e^{-\vartheta' t})\right\}$$
$$y = A_2(1 - e^{-k_2 t})$$
$$v = \frac{k_3}{2b}\left\{\frac{1}{\vartheta}[k_1 A_1 + \lambda(k_3 A_1 - k_4 A_3](1 - e^{-\vartheta t}) - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{\vartheta'}[k_1 A_1 + \lambda'(k_3 A_1 - k_4 A_3)](1 - e^{-\vartheta' t})\right\}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3}{2b}\left\{-\frac{k_1 A_1 + \lambda(k_3 A_1 - k_4 A_3)}{\vartheta' - k_3 - k_4} e^{-\vartheta t} + \right.$$
$$\left. + \frac{k_1 A_1 + \lambda'(k_3 A_1 - k_4 A_3)}{\vartheta - k_3 - k_4} e^{-\vartheta' t}\right)$$
$$\frac{dy}{dt} = k_2 A_2 e^{-k_2 t}$$
$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{2bk_2 A_2}\{[A_1(\vartheta - k_4) - k_4 A_3] e^{(k_2 - \vartheta)t} - $$
$$- [A_1(\vartheta' - k_4) - k_4 A_3] e^{(k_2 - \vartheta')t}\}.$$

Dieser Ausdruck wird von der Zeit unabhängig für $k_2 = \vartheta$ und $A_1(\vartheta' - k_4) = k_4 A_3$ oder für $k_2 = \vartheta'$ und $A_1(\vartheta - k_4) = k_4 A_3$. Durch Einsetzung der Werte für ϑ und ϑ' gehen diese zwei Paare von Bedingungen über in:

$$\left.\begin{aligned} k_2 &= \frac{\Sigma k}{2} \pm b \\ \text{und:}\quad \frac{A_3}{A_1} &= \frac{1}{k_4}\left(\frac{\Sigma k}{2} \pm b - k_4\right) \end{aligned}\right\} \qquad (16\text{d})$$

Man sieht, dass diese Bedingungen die Gleichung (16c) befriedigen, wie es sein muss. Aber diese Gleichung hat auch noch andere Lösungen, welche den Ausdruck für $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt}$ nicht konstant machen; sie ist also im vorliegenden Falle keine hinreichende Bedingung für die Unabhängigkeit des Geschwindigkeitsverhältnisses von der Zeit.

§ 38d. Nimmt man nun wieder an, dass die Reaktionen III und IV mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufen, so ist $k_3 = \infty$, $k_4 = \infty$. Setzt man $\frac{k_3}{k_4} = \varkappa$, so wird:

$$b = \frac{k_4(\varkappa + 1)}{2}, \quad \vartheta = k_4(\varkappa + 1), \quad \vartheta' = \frac{k_1}{\varkappa + 1}.$$

Man erhält daher:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1 (A_1 + A_3)}{k_2 A_2 (\varkappa + 1} e^{\left(k_2 - \frac{k_1}{\varkappa+1}\right) t} = \frac{k_1 A_1}{k_2 A_2} e^{\left(k_2 - \frac{k_1}{\varkappa+1}\right) t},$$

da $A_3 = \varkappa A_1$ ist.

Das Geschwindigkeitsverhältnis erhält im betrachteten Falle einen endlichen konstanten Wert, wenn $k_2 = \frac{k_1}{\varkappa + 1}$. Das folgt auch aus den durch Gleichung (16d) ausgedrückten Bedingungen. Denn diese gehen für $k_3 = k_4 = \infty$ über in:

$$k_2 = \infty, \qquad \frac{A_3}{A_1} = -1$$

oder:

$$k_2 = \frac{k_1}{\varkappa + 1}, \qquad \frac{A_3}{A_1} = \varkappa.$$

Das erste Paar von Bedingungen hat keinen chemischen Sinn, da die Anfangskonzentrationen wesentlich positive Grössen sind, also $\frac{A_3}{A_1} = -1$ unmöglich ist. Das zweite Paar von Bedingungen entspricht der Folgerung, die sich aus der Formel für das Geschwindigkeitsverhältnis ergiebt; denn $\frac{A_3}{A_1} = \varkappa$ ist selbstverständlich, wenn k_3 und k_4 unendlich sind.

Die aus Gleichung (13) folgende Bedingung (16c) versagt für unendliche k_3 und k_4, da sie dann nur zur selbstverständlichen Gleichgewichtsbedingung $\varkappa = \frac{A_3}{A_1}$ führt.

§ 38e. Ähnlich wie im zuletzt besprochenen Falle versagt die Gleichung (13) immer, wenn *unendlich rasch sich einstellende Gleichgewichte* zu den in die Gleichung eintretenden Reaktionen gehören. Man kann jedoch von der Gleichung (13) Gebrauch machen, wenn man entsprechend § 6b die Gleichgewichtsbedingungen in die Geschwindigkeitsgleichungen der langsamer verlaufenden Reaktionen einführt.

In dem im vorigen Paragraphen besprochenen Beispiele kann man die Reaktionsgleichungen III und IV ersetzen durch die Gleichgewichtsbedingung $\varkappa (A_1 - \xi_1) = A_3 - \xi_3$. Nun sei $A_1 + A_3 = A$, wo A die Anfangskonzentration der gesamten hylotropen Gruppe bedeutet. Nach § 5 ist ferner $\xi_1 + \xi_3 = x$, da $\xi_1 + \xi_3$ die Änderung der Gesamtkonzentration der hylotropen Gruppe bedeutet, welche von den Reaktionen mit Gegenwirkungen nicht beeinflusst wird. Daher ist:

$$A_1 - \xi_1 + A_3 - \xi_3 = A - x.$$

Durch Einführung der Gleichgewichtsbedingung folgt daraus:

$$A_1 - \xi_1 = \frac{A - x}{\varkappa + 1}.$$

Die Geschwindigkeitsgleichungen gehen über in:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{\varkappa + 1}(A - x) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2(A_2 - y).$$

Beim Stattfinden der Reaktionen I bis IV und unendlichen k_3 und k_4 haben daher $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ dieselben Werte, wie wenn lediglich die Reaktionen $M \rightarrow M_4$ und $M_2 \rightarrow M_5$, und zwar mit den Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_1}{\varkappa + 1}$ und k_2 eintreten. M bedeutet darin eine einheitliche Molekelart, durch die man sich die hylotrope Gruppe $M_1 \rightleftarrows M_3$ ersetzt denkt.

Auf dieses *fingierte* Reaktionspaar kann nunmehr die Gleichung (13) angewendet werden. Man erhält so als notwendige und hinreichende (vergl. § 33) Bedingung für das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses $\frac{k_1}{\varkappa + 1} = k_2$, also dieselbe Bedingung, welche sich im vorigen Paragraphen aus der Integration der den Reaktionen I bis IV entsprechenden Differentialgleichungen ergeben hat.

Im Beispiele des § 38b hat man $\varkappa(A_1 - \xi_1) = A_2 - \xi_2$, $\xi_1 + \xi_2 = x + y$, $A_1 - \xi_1 + A_2 - \xi_2 = A - x - y$. Daraus folgt:

$$A_1 - \xi_1 = \frac{1}{\varkappa + 1}(A - x - y), \quad A_2 - \xi_2 = \frac{\varkappa}{\varkappa + 1}(A - x - y).$$

Die Geschwindigkeitsgleichungen sind daher:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{\varkappa + 1}(A - x - y), \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 \varkappa}{\varkappa + 1}(A - x - y),$$

woraus die nicht an besondere Bedingungen geknüpfte Konstanz des Geschwindigkeitsverhältnisses ersichtlich ist.

Die Anwendung der Gleichung (13) ergiebt in diesem Falle eine identisch befriedigte Gleichung. Denn den umgeformten Geschwindigkeitsgleichungen entsprechen die fingierten Reaktionen $M \rightarrow M_4$ und $M \rightarrow M_5$ mit den Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_1}{\varkappa + 1}$ und $\frac{k_2 \varkappa}{\varkappa + 1}$. Für diese fingierten Reaktionen wird $n_1 - o_1 = 0$; da nur ein Stoff zu berücksichtigen ist, werden also beide Seiten der Gleichung (13) Null.

V. Konstante Konzentrationen.

§ 39. Im § 17 ist bereits erwähnt worden, dass eine Molekelart unter Umständen eine von der Zeit unabhängige Konzentration haben kann, wenn sie bei einem Teile der nebeneinander verlaufenden Reaktionen gebildet, bei einem anderen Teile verbraucht wird.

Die Bedingungen, unter welchen das eintritt, ergeben sich aus folgendem.

§ 40. Es soll die Konzentration der Molekelart M_1 unveränderlich sein, obwohl sie an mehreren Reaktionen derart beteiligt ist, dass die einzelnen Reaktionen ihre Konzentration verändern.

Dann muss für diese Molekelart ξ_1 (§ 4) unabhängig von der Zeit gleich Null sein. Nach Formel (2) ist daher:

$$0 = (n_1 - \alpha_1)x + (o_1 - \beta_1)y + \cdots$$

Diese Gleichung eignet sich nicht wohl zur Besprechung, da die x, y . . . erst durch Integration der Geschwindigkeitsgleichungen als Funktionen der Zeit dargestellt werden können. Es muss aber auch $\frac{d\xi_1}{dt} = 0$ sein. Man erhält daher:

$$0 = (n_1 - \alpha_1)\frac{dx}{dt} + (o_1 - \beta_1)\frac{dy}{dt} + \cdots \qquad (17)$$

Diese Gleichung kann durch $(n_1 - \alpha_1) = (o_1 - \beta_1) = \cdots = 0$ befriedigt werden. Dann wirkt der Stoff M_1 nur als Katalysator; die stattfindenden Reaktionen haben auf seine Konzentration keinen Einfluss. Dieser Fall kommt hier nicht in Betracht.

§ 41. Es können aber auch die Gleichungen $n_1 = \alpha_1$ u. s. w. nur für einen Teil der Reaktionen oder für gar keine erfüllt sein. Dann sind Reaktionen vorhanden, welche die Konzentration der Molekelart M_1 ändern. Damit die Konzentration von M_1 trotzdem unveränderlich bleibt, muss die Gleichung (17) für jedes t erfüllt sein. Das trifft zu, wenn in den einzelnen Summanden dieselbe Zeitfunktion vorkommt und nach Heraushebung dieser Funktion der Faktor Null übrig bleibt.

Die Bedingung, dass in den einzelnen Summanden dieselbe Zeitfunktion vorkommt, wird wiedergegeben durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K_2\frac{dy}{dt} = K_3\frac{dz}{dt} = \cdots,$$

wo die K_2, K_3, . . . von der Zeit unabhängig sind. Es müssen also die Geschwindigkeiten jener Reaktionen, welche die Konzentration der Molekelart M_1 verändern, in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen. Unter welchen Umständen das der Fall ist, wurde im Abschnitte IV besprochen.

Führt man diese Bedingung in die Gleichung (17) ein, so erhält man:

$$0 = (n_1 - \alpha_1) + \frac{o_1 - \beta_1}{K_2} + \frac{p_1 - \gamma_1}{K_3} + \cdots$$

Setzt man die Werte der K nach Gleichung (5) (§ 16) ein, so folgt:

$$0 = (n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \cdots + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \cdots + \\ + (p_1 - \gamma_1) k_3 A_1^{p_1} A_2^{p_2} \cdots + \cdots \quad (18)$$

Die Konzentration einer Molekelart ist also unveränderlich, obwohl sie von einzelnen der nebeneinander verlaufenden Reaktionen verändert wird, wenn folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Zwischen jenen Reaktionen, welche die Konzentration der betreffenden Molekelart verändern, muss ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis (entsprechend dem Abschnitte IV) bestehen.

2. Es muss die Gleichung (18) erfüllt sein, welche eine Beziehung zwischen den auf diese Molekelart bezüglichen Koëffizienten in den Reaktionsgleichungen, ferner den Geschwindigkeitskoëffizienten jener Reaktionen, welche die Konzentration dieser Molekelart verändern, und den in den Geschwindigkeitsgleichungen dieser Reaktionen auftretenden Anfangskonzentrationen ausdrückt.

§ 42. Es soll zunächst folgendes Beispiel untersucht werden. Zwischen den Reaktionen:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \cdots$$

und:

$$o_1 M_1 + n_2 M_2 \rightarrow \beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \cdots$$

tritt gemäss § 20 ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis auf, wenn die Konzentration von M_1 unveränderlich ist, da hinsichtlich der Stoffe von veränderlicher Konzentration (in diesem Falle M_2) Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen besteht.

Es soll nun untersucht werden, unter welchen Umständen die Konzentration von M_1 unveränderlich ist, wenn ausser diesen beiden Reaktionen nur solche Reaktionen stattfinden, welche die Menge von M_1 nicht verändern.

Als Bedingung dafür folgt aus Gleichung (18):

$$0 = (n_1 - \alpha) k_1 A_1^{n_1} + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1},$$

da $A_2^{n_2}$ herausfällt. Anders geschrieben:

$$n_1 - \alpha_1 = (\beta_1 - o_1) \frac{k_2}{k_1} A_1^{o_1 - n_1}. \quad (19)$$

Diese Bedingung kann (was übrigens selbstverständlich ist) nur erfüllt werden, wenn $n_1 - \alpha_1$ und $o_1 - \beta_1$ verschiedenes Zeichen haben,

wenn also M_1 bei der einen Reaktion gebildet, bei der anderen verbraucht wird. Ausserdem müssen $n_1 - \alpha_1$ und $o_1 - \beta_1$ ganze Zahlen sein.

Ein einfacher spezieller Fall wird dargestellt durch die Reaktionsgleichungen $M_1 + 2M_2 \rightarrow M_3$ und $2M_2 \rightarrow M_1 + M_4$ für $k_2 = k_1$ und $A_1 = 1$. Diese Reaktiongleichungen geben:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - x + y)(A_2 - 2x - 2y)^2$$

und:

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - 2x - 2y)^2,$$

woraus folgt:

$$x = \left(\frac{k_2}{k_1} - A_1\right)(e^{-\frac{k_1}{k_2}y} - 1) + y.$$

Bildet man nun $\xi_1 = x - y$ und setzt die Werte $k_1 = k_2$ und $A_1 = 1$ ein, so erhält man $\xi_1 = 0$.

Dieses Reaktionspaar stellt hinsichtlich M_1 eine Folgewirkung dar; es ergiebt sich also das interessante Resultat, dass es Folgewirkungen geben kann, bei denen das Zwischenprodukt von unveränderlicher Konzentration ist.

§ 43. Die durch die Gleichung (19) dargestellte Bedingung wird von den Anfangskonzentrationen völlig unabhängig, wenn $n_1 = o_1$ ist.

Das ist der Fall bei den Reaktionsgleichungen $M_1 + M_2 \rightarrow M_3$ und $M_1 + M_2 \rightarrow 2M_1 + M_4$. Beim Stattfinden dieses Reaktionspaares hat M_1 eine unveränderliche Konzentration, wenn $k_1 = k_2$, da dann Gleichung (19) erfüllt ist. Man sieht sofort, dass:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = 0$$

ist.

§ 44. Ein Beispiel, bei dem die Konstanz der Geschwindigkeitsverhältnisse nach § 27 ff. eintritt, ist folgendes. Die Reaktionsgleichungen seien:

$$n_1 M_1 + M_2 \rightarrow \alpha_1 M_1 + M_4 \text{ und } o_1 M_1 + M_3 \rightarrow \beta_1 M_1 + M_5.$$

Die Geschwindigkeiten dieser beiden Reaktionen können im allgemeinen nur dann in einem konstanten Verhältnisse stehen, wenn gemäss Gleichung (13) (§ 30) die Bedingung erfüllt ist:

$$0 = (n_1 - o_1)[(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1 - 1} A_2 + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1 - 1} A_3] + \\ + k_1 A_1^{n_1} - k_2 A_1^{o_1}. \qquad (20)$$

Ist jedoch die Molekelart M_1 von unveränderlicher Konzentration, so ist sie bei Anwendung der Gleichung (13) nicht zu berücksichtigen; es bleibt daher:

$$k_1 A_1^{n_1} = k_2 A_1^{o_1} \cdots \qquad (21)$$

Durch Integration der Geschwindigkeitsgleichungen überzeugt man sich leicht, dass unter Voraussetzung unveränderlicher Konzentration von M_1 und bei Erfüllung der Gleichung (21) ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis auftritt.

Damit aber M_1 von unveränderlicher Konzentration sei, ist gemäss Gleichung (18) (§ 41) erforderlich, dass:

$$0 = (n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1} A_2 + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1} A_3$$

sei.

(Man sieht, dass die Einführung dieser Bedingung in Gleichung (20) das erste Glied zum Verschwinden bringt. Der Fall des konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses bei unveränderlicher Konzentration von M_1 ist daher ein spezieller Fall des konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses bei veränderlicher Konzentration von M_1.)

Durch Einführung von (21) in die letzte Gleichung erhält man $(n_1 - \alpha_1) A_2 = (\beta_1 - o_1) A_3$. Ist diese Bedingung und die Gleichung (21) erfüllt, so ist die Konzentration von M_1 konstant.

§ 45. Das trifft unter anderem zu, wenn man setzt $A_2 = A_3$, $\alpha_1 = o_1 = 0$, $n_1 = \beta_1 = 1$. Die Reaktionsgleichungen sind dann $M_1 + M_2 \rightarrow M_4$ und $M_3 \rightarrow M_1 + M_5$. Bei diesem Reaktionspaare ist also die Konzentration von M_1 unveränderlich, wenn $A_2 = A_3$ und (gemäss Gleichung (21) $k_1 A_1 = k_2$. Man kann sich davon durch die allerdings etwas beschwerliche Integration der Geschwindigkeitsgleichungen überzeugen.

Man hat für dieses Reaktionspaar im allgemeinen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - x + y)(A_2 - x) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 (A_3 - y).$$

Aus letzterer Differentialgleichung folgt $y = A_3 (1 - e^{-k_2 t})$. Entwickelt man die Exponentialfunktion in eine Reihe, so erhält man:

$$y = A_3 \left(k_2 t - \frac{k_2^2 t^2}{2!} + \frac{k_2^3 t^3}{3!} - \cdots \right).$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichung für $\frac{dx}{dt}$ ein, so kann man die Integration durch Reihen ausführen.

Führt man die Bedingungen $A_2 = A_3$ und $k_1 A_1 = k_2$ ein, so erhält man:

$$y = A_2 \left(k_1 A_1 t - \frac{k_1^2 A_1^2 t^2}{2!} + \frac{k_1^3 A_1^3 t^3}{3!} - \cdots \right)$$

und:

$$x = N_1 t + N_2 t^2 + N_3 t^3 + \cdots,$$

wobei die Methode der unbestimmten Koëffizienten für N_1, $N_2 \cdots$ folgende Werte liefert:

$$N_1 = k_1 A_1 A_2$$

$$N_2 = -\frac{k_1^2 A_1^2 A_2}{2}$$

$$N_3 = \frac{k_1^3 A_1^3 A_2}{6}$$

. . . . . .

$$N_{m+1} = \frac{k_1}{m+1}\Big[N_{m-1}N_1 + N_{m-2}N_2 + \cdots + N_1 N_{m-1} - (A_1 + A_2)N_m$$

$$- k_1 A_1 A_2 N_{m-1} + \frac{k_1^2 A_1^2 A_2 N_{m-2}}{2!} - \cdots + (-1^{m-1})\frac{k_1^{m-1} A_1^{m-1} A_2 N_1}{(n-1)!}$$

$$+ (-1)^{m-1}\frac{k_1^m A_1^m A_2^2}{n!}\Big].$$

Indem man die ersten N ausrechnet, sieht man bald, dass sie nach der einfachen Gleichung $N_{m+1} = -\frac{k_1 A_1}{m+1} N_m$ gebildet sind.

Es ist daher $x = y$. Nun ist die Konzentrationsabnahme von M_1 gegeben durch $\xi_1 = x - y = 0$. Die Konzentration von M_1 ist also unveränderlich.

§ 46. Ein ganz einfaches Beispiel ist ferner das bereits am Schlusse des § 34 erwähnte Reaktionspaar $M_1 \rightarrow M_2$ und $M_2 \rightarrow M_1$ Bei diesem tritt ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis auf, wenn die Anfangskonzentrationen dem Gleichgewichte entsprechen ($k_1 A_1 = k_2 A_2$). Gleichung (18) führt zu derselben Bedingung. Es ist also die Konzentration von M_1 (und ebenso von M_2) bei Erfüllung der Gleichung $k_1 A_1 = k_2 A_2$ unveränderlich, was in diesem Falle selbstverständlich ist.

§ 47. Die im vorstehenden entwickelten Bedingungen sind die einzigen, unter denen die Konzentration der Molekelart M_1 unverändert bleibt, wenn ihre Konzentration nur durch zwei Reaktionen verändert wird. Dagegen muss ich es dahingestellt sein lassen, ob das Auftreten eines konstanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen allen die Konzentration von M_1 verändernden Reaktionen nötig ist, wenn ihre Zahl grösser als zwei ist. Nur die Erfüllung der Gleichung (18) ist unter allen Umständen eine notwendige Bedingung für das Auftreten einer unveränderlichen Konzentration. Das ergiebt sich aus folgendem.

Für das Auftreten einer unveränderlichen Konzentration von M_1 ist die Erfüllung der Gleichung (17) für jedes t die notwendige und hinreichende Bedingung. Notwendig (aber nicht hinreichend) ist daher die Erfüllung der Gleichung (17) für $t = 0$. Setzt man in Gleichung (17) die Werte von $\frac{dx}{dt}$ u. s. w. für $t = 0$ ein, welche man erhält, wenn man

in den Gleichungen (3) die ξ gleich Null setzt, so kommt man zur Gleichung (18), welche daher eine notwendige Bedingung für das Auftreten einer unveränderlichen Konzentration von M_1 ist. Neben Gleichung (18) muss aber noch eine Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten bestehen.

Sind nur zwei Reaktionen in Betracht zu ziehen, so folgt aus Gleichung (17) unmittelbar $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = -\frac{\alpha_1 - \beta_1}{n_1 - a_1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeiten müssen also in einem konstanten Verhältnisse stehen.

Sind dagegen mehr als zwei Reaktionen in Betracht zu ziehen, so können vielleicht auch andere Beziehungen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten existieren, welche zu unveränderlichen Konzentrationen führen. Die Untersuchung der Natur dieser Beziehungen muss ich Mathematikern überlassen.

Jedenfalls kann es sich nur um singuläre Fälle handeln. Zu ihrer Aufsuchung kann Gleichung (18) dienen, ähnlich wie Gleichung (13) zur Aufsuchung von Fällen mit konstantem Geschwindigkeitsverhältnisse benützt werden kann.

§ 48. Bei Erfüllung der Gleichung (18) (§ 41) wird ein Glied der Gleichung (13) (§ 30) gleich Null. Wird daher die Gleichung (13) zum Aufsuchen von Reaktionspaaren mit konstantem Geschwindigkeitsverhältnisse benützt, so ist eine gesonderte Untersuchung, ob eine der beteiligten Molekelarten gemäss den Bedingungen des Abschnittes V von unveränderlicher Konzentration ist, nicht nötig, obwohl Stoffe von konstanter Konzentration bei der Aufsuchung konstanter Geschwindigkeitsverhältnisse ausser Betracht zu bleiben haben (§ 17). Denn die auf derartige Stoffe von konstanter Konzentration bezüglichen Glieder fallen aus Gleichung (13) von selbst heraus, beziehungsweise die Gleichung zerfällt in zwei oder mehr Gleichungen, die zum Teile die Bedingungen für konstante Konzentrationen von Molekelarten ausdrücken.

§ 49. In ähnlicher Weise, wie man ermitteln kann, unter welchen Umständen die Konzentration einer Molekelart unveränderlich ist, kann man unter Berücksichtigung des § 5 auch untersuchen, unter welchen Bedingungen die Konzentration einer hylotropen Gruppe unveränderlich ist.

Eine notwendige, aber nicht immer hinreichende Bedingung ist die Erfüllung einer der Gleichung (18) ähnlichen Gleichung, in welcher nur statt der Koëffizienten $(n_1 - a_1)$ u. s. w. Koëffizienten von der Form $\left(\frac{n_1 - a_1}{\nu_1} + \frac{n_{m+1} - a_{m+1}}{\nu_{m+1}}\right)$ auftreten. Die ν und m haben dieselbe Bedeutung wie in § 5.

Ist die abgeänderte Gleichung (18) erfüllt, und bestehen ausserdem zwischen jenen Reaktionen, welche die Konzentration der hylotropen Gruppe ändern, konstante Geschwindigkeitsverhältnisse, so ist die Konzentration der hylotropen Gruppe unveränderlich. Bezüglich der Frage, ob auch bei anderen Beziehungen zwischen den in Betracht kommenden Reaktionsgeschwindigkeiten konstante Konzentrationen möglich sind, gilt das in § 47 Gesagte.

Die zum Gleichgewichte zwischen den Molekelarten der hylotropen Gruppen führenden Reaktionspaare ändern die Gesamtkonzentration der hylotropen Gruppe nicht und gehören daher nicht zu den Reaktionen, welche bei Aufsuchung der Bedingungen für unveränderliche Konzentrationen hylotroper Gruppen zu berücksichtigen sind.

Ein einfaches Beispiel bieten die Reaktionen:

$$\text{I.} \quad M_1 + M_4 \rightarrow M_3 + M_4$$
$$\text{II.} \quad M_1 + M_4 \rightarrow M_1 + M_2$$
$$\text{III.} \quad M_1 \rightarrow M_2$$
$$\text{IV.} \quad M_2 \rightarrow M_1,$$

deren Veränderliche mit x, y, z, u bezeichnet werden sollen.

M_1 und M_2 sind die Molekelarten der hylotropen Gruppe. Die Gesamtkonzentration der Gruppe wird dargestellt durch die Summe der Konzentrationen von M_1 und M_2.

Die Reaktionen III und IV suchen zwischen diesen beiden Molekelarten ein Gleichgewicht herzustellen und ändern die Gesamtkonzentration der hylotropen Gruppe nicht.

Dagegen ändern die Reaktionen I und II die Gesamtkonzentration der hylotropen Gruppe. Da nur zwei Reaktionen in Betracht kommen, müssen diese in einem konstanten Geschwindigkeitsverhältnisse stehen, wenn die Konzentration der hylotropen Gruppe (M_1 M_2) unveränderlich sein soll. Das ist hier wegen Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen (§ 20) der Fall.

Ausserdem muss die abgeänderte Gleichung (18) erfüllt sein; auch in diese Gleichung gehen nur die Reaktionen I und II ein. ν_1 und ν_{m+1} sind gleich eins. Die Molekelart, welche in § 5 den Index $m+1$ hatte, hat hier den Index 2. Man erhält also $0 = k_1 A_1 A_4 - k_2 A_1 A_4$ oder $k_1 = k_2$.

Unter diesen Umständen ist $x = y$. Da nun $\xi_1 = x + z - u$ und $\xi_2 = u - y - z$ ist, ist $\xi_1 + \xi_2 = 0$, daher die Gesamtkonzentration der hylotropen Gruppe unveränderlich.

Befinden sich unter den Molekelarten Ionen, so ist zu berücksich-

tigen, dass nur jene Reaktionsgleichungen möglich sind, welche nicht das Auftreten freier elektrischer Ladungen bedingen (§ 1).

IV. Konstante Umwandlungsverhältnisse.

§ 50. Als „Umwandlungsverhältnis" hat Skraup[1]) in einem speziellen Falle das Verhältnis bezeichnet, in welchem ein Stoff durch zwei gleichzeitig verlaufende Reaktionen verbraucht wird. Ich will im folgenden diesen Ausdruck in einer etwas allgemeineren Bedeutung gebrauchen.

Als Umwandlungsverhältnis bezeichne ich das Verhältnis der Konzentrationsabnahmen zweier Stoffe, die im selben System durch Reaktionen gebildet oder verbraucht werden, wobei Konzentrationszunahmen als negative Konzentrationsabnahmen zu behandeln sind. Die Umwandlungsverhältnisse werden also negativ sein, wenn einer der Stoffe gebildet, der andere verbraucht wird.

Die Frage, unter welchen Umständen Umwandlungsverhältnisse von der Zeit unabhängig sein können, ist wichtig geworden, seitdem Skraup in der erwähnten Arbeit das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses bei der Cinchoninumlagerung dargethan hat[2]). Ich habe diese Frage durch die Aufstellung des folgenden Satzes zu beantworten gesucht[3]): „Ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis zwischen den Mengen der durch zwei Reaktionen erzeugten Produkte beweist immer, dass Reaktionen mit Nebenwirkungen vorliegen (da bei Gegenwirkungen und Folgewirkungen ein konstantes Verhältnis unmöglich ist), und dass die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen sich nur durch einen von der Zeit unabhängigen Faktor unterscheiden."

Dieser Satz bedarf indes einer kleinen Einschränkung, wie ich bereits in der Abhandlung über die Umlagerung des Cinchonins erwähnt habe. Es war bisher kein Weg bekannt, um Fragen wie die nach den Bedingungen für das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses systematisch zu untersuchen. Gerade darum empfand ich das Bedürfnis nach einem Schema, welches alle möglichen Reaktionstypen als spezielle Fälle in sich schliesst. Nachdem ich das im Abschnitte I dieser Abhandlung gegebene Schema gefunden hatte, war es möglich, die Frage der konstanten Umwandlungsverhältnisse systematisch zu be-

[1]) Monatshefte für Chemie **20,** 587 (1899).

[2]) Vergl. meine Abhandlung: „Über die Umlagerung des Cinchonins (ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung)". Monatshefte für Chemie **21,** 385 (1900). Diese Zeitschr. **34,** 290 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. **30,** 599 (1899).

handeln. Im folgenden werden die Bedingungen für das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses entwickelt. Die Erörterungen der Abschnitte IV und V sind hauptsächlich als notwendige Vorarbeiten für diesen Zweck durchgeführt worden.

§ 51. In den hier gewählten Bezeichnungen wird das Umwandlungsverhältnis zwischen den Molekelarten M_1 und M_2 ausgedrückt durch $\xi_1 : \xi_2$, da die ξ die Konzentrationsabnahmen bedeuten (§ 4).

Ein von der Zeit unabhängiges Umwandlungsverhältnis wird daher dargestellt durch $\xi_1 : \xi_2 = C$, wo C von der Zeit unabhängig ist. Daraus folgt:

$$\frac{d\xi_1}{dt} : \frac{d\xi_2}{dt} = C. \tag{22}$$

Beide Gleichungen sind immer gleichzeitig erfüllt. Denn die bei der Integration der Gleichung (22) auftretende willkürliche Konstante ist im vorliegenden Falle Null, da für $t = 0$ ξ_1 und ξ_2 gleichzeitig Null werden. Die Erfüllung der Gleichung (22) ist daher die notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten eines von der Zeit unabhängigen Umwandlungsverhältnisses zwischen den Molekelarten M_1 und M_2.

§ 52. Führt man in die Gleichung (22) die Werte der Differentialquotienten ein, welche sich durch Differentiation der Gleichungen (2) (§ 4) ergeben, so erhält man:

$$\frac{d\xi_1}{dt} : \frac{d\xi_2}{dt} = \frac{(n_1 - \alpha_1)\frac{dx}{dt} + (o_1 - \beta_1)\frac{dy}{dt} + (p_1 - \gamma_1)\frac{dz}{dt} + \cdots}{(n_2 - \alpha_2)\frac{dx}{dt} + (o_2 - \beta_2)\frac{dy}{dt} + (p_2 - \gamma_2)\frac{dz}{dt} + \cdots} = C. \tag{23}$$

Wenn diese Gleichung erfüllt, also das Umwandlungsverhältnis von der Zeit unabhängig ist, so erhält man den Wert von C, indem man $t = 0$ setzt. Dann ist $x = y = \cdots = 0$. Man erhält dann ebenso wie in § 30:

$$C = \frac{(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \cdots + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \cdots + \cdots}{(n_2 - \alpha_2) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \cdots + (o_2 - \beta_2) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \cdots + \cdots}. \tag{24}$$

§ 53. Soll das konstante Umwandlungsverhältnis nicht zwischen zwei Molekelarten, sondern zwischen **hylotropen Gruppen** bestehen, so bekommt man Bedingungsgleichungen von derselben Form; nur treten statt der $(n_1 - \alpha_1)$ u. s. w. Koëffizienten von der Form:

$$\left(\frac{n_1 - \alpha_1}{\nu_1} + \frac{n_{m+1} - \alpha_{m+1}}{\nu_{m+1}}\right) \text{ u. s. w.}$$

auf, wie aus den in § 5 gegebenen Erörterungen unmittelbar ersichtlich ist.

Die Reaktionen mit Gegenwirkungen zwischen den Molekelarten der hylotropen Gruppen brauchen dabei nicht berücksichtigt zu werden, wie bereits in § 5 nachgewiesen wurde.

Im folgenden wird die Untersuchung hauptsächlich für konstante Umwandlungsverhältnisse zwischen Molekelarten durchgeführt. Die Betrachtungen gelten aber auch für hylotrope Formen, soweit es sich nicht um die in Gleichung (23) auftretenden Koëffizienten $(n_1 - \alpha_1)$ u. s. w. handelt. Die entsprechenden Änderungen sind leicht durchzuführen.

§ 54. Der Vollständigkeit halber sei zuerst erwähnt, dass sich ein konstantes *Umwandlungsverhältnis Null oder* ∞ ergiebt, wenn eines der $\frac{d\xi}{dt}$ Null oder ∞ wird.

Nullwerden eines $\frac{d\xi}{dt}$ bedeutet, dass eine der Molekelarten, auf welche sich das Umwandlungsverhältnis bezieht, keine Konzentrationsveränderung erleidet. Das tritt ein, wenn diese Molekelart an den stattfindenden Reaktionen nicht oder lediglich als Katalysator beteiligt ist (z. B. $n_1 = \alpha_1$, $o_1 = \beta_1$ u. s. w.), oder wenn jene Reaktionen, welche einzeln ihre Konzentration ändern, gemäss Abschnitt V zusammen die Konzentrationsänderung Null geben.

(Bei hylotropen Gruppen tritt das Nullwerden der gesamten Konzentrationsänderung entweder nach Abschnitt V ein oder durch Erfüllung von Bedingungen der Form $\frac{n_1 - \alpha_1}{\nu_1} + \frac{n_{m+1} - \alpha_{m+1}}{\nu_{m+1}} = 0$. Letztere Bedingung ist für eine Reaktion nicht bloss dann erfüllt, wenn die Molekelarten M_1 und M_{m+1} lediglich als Katalysatoren wirken, sondern auch bei Reaktionsgleichungen von der Form:

$$n_1 M_1 + n_{m+1} M_{m+1} + X \rightarrow \alpha_1 M_1 + \left(\frac{\nu_{m+1}(n_1 - \alpha_1)}{\nu_1} + n_{m+1}\right) M_{m+1} + Y.$$

Beispiel: $M_1 + X \rightarrow M_{m+1} + Y$, wenn $\nu_1 = \nu_{m+1}$. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass diese Reaktion die Konzentration der hylotropen Gruppe nicht ändert.)

Ein $\frac{d\xi}{dt}$ kann unendlich werden, wenn Reaktionen vorhanden sind, welche die Konzentration des betreffenden Stoffes vermindern und mit sehr grosser Geschwindigkeit verlaufen. Dann tritt der Stoff überhaupt nicht auf, da er sofort weiter umgewandelt wird.

Verlaufen mehrere Reaktionen mit sehr grosser Geschwindigkeit, welche teils die Molekelart erzeugen, teils verbrauchen (wie bei elektrolytischen Dissociationen), so braucht $\frac{d\xi}{dt}$ selbstverständlich nicht ∞ zu werden.

Die Umwandlungsverhältnisse $\frac{0}{0}$ und $\frac{\infty}{\infty}$ sind ohne Interesse.

§ 55. Ein *endliches*, von der Zeit unabhängiges Verhältnis ergiebt sich, wenn aus Gleichung (23) alle Funktionen der Zeit herausfallen. Die in der Gleichung vorkommenden Zeitfunktionen sind die Geschwindigkeiten der nebeneinander verlaufenden Reaktionen.

§ 56. Reaktionen, welche die **Konzentrationen** der Stoffe M_1 und M_2 **nicht ändern**, haben auf das Umwandlungsverhältnis dieser Stoffe keinen Einfluss.

Damit eine einzelne Reaktion aus der Gleichung (23) herausfällt, ist notwendig, dass ihre Geschwindigkeit im Zähler und Nenner mit Null multipliziert ist. $\frac{dx}{dt}$ fällt heraus, wenn $n_1 - \alpha_1 = n_2 - \alpha_2 = 0$. Dann sind sowohl M_1, als M_2 bei dieser Reaktion nur Katalysatoren. (Bezüglich der Abänderung dieser zwei Bedingungen bei hylotropen Gruppen gilt dasselbe wie in § 54.)

Es können aber auch Gruppen von Reaktionen aus Gleichung (23) herausfallen, wenn sie die Konzentrationen beider Stoffe (M_1 und M_2) gemäss Abschnitt V unverändert lassen. Es muss also zwischen diesen Reaktionen in der Regel ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis bestehen, und ausserdem müssen zwei Gleichungen von der Form der Gleichung (18) erfüllt sein.

Ein einfaches Beispiel sind die Reaktionen:

$$M_1 + M_3 \rightarrow M_2 + M_4 \quad \text{und} \quad M_2 + M_3 \rightarrow M_1 + M_5$$

für $k_1 A_1 = k_2 A_2$. Unter dieser Bedingung lassen die beiden Reaktionen die Konzentrationen von M_1 und M_2 unverändert. Denn Gleichung (18) ergiebt sowohl für die Unveränderlichkeit der Konzentration von M_1, als auch für die von M_2 diese Bedingung; die Konstanz des Geschwindigkeitsverhältnisses der beiden Reaktionen tritt aber bei unveränderlicher Konzentration von M_1 und M_2 nach § 20 ein, da der einzige, auf den linken Seiten der Reaktionsgleichungen auftretende Stoff von veränderlicher Konzentration (M_3) in beiden Gleichungen denselben Koëffizienten hat. Durch Integration der Geschwindigkeitsgleichungen überzeugt man sich leicht, dass in diesem Falle $x = y$ und demgemäss die Konzentrationen von M_1 und M_2 unveränderlich sind. Diese beiden Reaktionen kommen also bei $k_1 A_1 = k_2 A_2$ nicht in Betracht, wenn noch andere Reaktionen die Konzentrationen von M_1 und M_2 verändern und die Konstanz des Umwandlungsverhältnisses für diese Molekelarten untersucht werden soll.

Man sieht, dass Reaktionen, welche aus Gleichung (23) herausfallen,

auch in Gleichung (24) verschwinden, also den Zahlenwert eines konstanten Umwandlungsverhältnisses nicht beeinflussen.

§ 57. Wenn alle stattfindenden Reaktionen unter § 56 fallen, so ist die Konzentration von M_1 und M_2 unveränderlich, und das Umwandlungsverhältnis ist $\frac{0}{0}$. Von Interesse sind nur **bestimmte** und **endliche** Umwandlungsverhältnisse. Solche können nur auftreten, wenn nach Weglassung der dem § 56 entsprechenden Reaktionen noch andere übrig bleiben. Die Zahl der übrig bleibenden Reaktionen kann eins oder **grösser** sein.

§ 58. Bleibt nur **eine** Reaktion übrig, so gehen Gleichung (23) und (24) über in $\frac{d\xi_1}{dt} : \frac{d\xi_2}{dt} = \frac{n_1 - a_1}{n_2 - a_2} = C$. Das Umwandlungsverhältnis ist dann unter allen Umständen konstant. (Das gilt auch für hylotrope Gruppen; nur ist die Form von C nach § 53 eine andere.) Dieses Ergebnis ist selbstverständlich. Denn wenn die Mengen zweier Stoffe durch eine einzige Reaktion verändert werden, stehen die umgewandelten Mengen in einem stöchiometrischen, durch die Reaktionsgleichung angegebenen Verhältnisse.

§ 59. Bleibt nach Weglassung der unter § 56 fallenden Reaktionen **mehr als eine** Reaktion übrig, so kann Gleichung (23) auf *zwei Arten* befriedigt werden: 1. wenn jedes Glied im Zähler und Nenner durch Division mit $\frac{dx}{dt}$ konstant wird; 2. wenn Zähler und Nenner die Form besitzen:

$$\left(\frac{dx}{dt} + \mu_2 \frac{dy}{dt} + \cdots\right) \times \text{Konst.},$$

wo μ_2 u. s. w. im Zähler und Nenner dieselben Werte haben.

Sind mehr als zwei Reaktionen zu berücksichtigen, so sind auch Lösungen denkbar, welche unter keine der beiden Arten fallen.

§ 60. Die im vorigen Paragraphen erwähnte **erste** Art, die Gleichung (23) zu befriedigen, führt auf:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = K_1, \qquad \frac{dx}{dt} : \frac{dz}{dt} = K_2 \text{ u. s. w.},$$

wo K_1, K_2 . . . Konstante sind. Unter welchen Umständen diese Bedingungen erfüllt sind, ist in Abschnitt IV besprochen worden.

Man kommt also zu dem folgenden Satze: Ein **konstantes** Umwandlungsverhältnis zwischen zwei Stoffen tritt auf, wenn **zwischen sämtlichen Reaktionen**, welche nicht einzeln oder gruppenweise die Konzentration beider Stoffe unverändert lassen, **konstante Geschwindigkeitsverhältnisse** bestehen.

Wenn daher die Geschwindigkeitsverhältnisse zweier oder mehrerer nebeneinander verlaufender Reaktionen von der Zeit unabhängig sind, so sind auch die Umwandlungsverhältnisse aller jener Stoffe von der Zeit unabhängig, deren Konzentrationsänderungen lediglich von den Reaktionen mit konstanten Geschwindigkeitsverhältnissen abhängen.

Die in den § 20 bis 37 gegebenen Beispiele von Reaktionspaaren mit konstantem Geschwindigkeitsverhältnisse sind daher sämtlich zugleich auch Beispiele für konstante Umwandlungsverhältnisse zwischen allen in ihnen vorkommenden Molekelarten, wenn daneben keine anderen auf diese Molekelarten bezüglichen Reaktionen stattfinden.

Bei jenen Reaktionspaaren, welche ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis infolge Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen haben (§ 20 bis 26), wird das konstante Umwandlungsverhältnis zwischen zwei Molekelarten in keiner Weise gestört durch andere daneben verlaufende Reaktionen, wenn letztere in ihrer Gesamtheit auf die Konzentrationsänderungen der beiden Molekelarten ohne Einfluss sind (§ 56), da das konstante Geschwindigkeitsverhältnis hierdurch nicht berührt wird.

Beispiel: Finden nur die Reaktionen $M_1 + M_2 \rightarrow M_3$ und $M_1 + M_2 \rightarrow M_4$ statt, so treten zwischen allen vier Stoffen konstante Umwandlungsverhältnisse auf. Das Hinzutreten der Reaktion $M_2 \rightarrow M_5$ stört zwar die konstanten Umwandlungsverhältnisse, an denen M_2 beteiligt ist, aber nicht jene zwischen M_1, M_3 und M_4.

Wenn dagegen die Konstanz des Geschwindigkeitsverhältnisses gemäss § 37 eintritt, sind weitere daneben verlaufende Reaktionen nur dann ohne Einfluss, wenn sie auf die Konzentrationsänderungen sämtlicher auf den linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen des betrachteten Reaktionspaares vorkommenden Molekelarten ohne Einfluss sind; anderenfalls ändern sich die Bedingungen für das konstante Geschwindigkeitsverhältnis (§ 38) und demgemäss auch die Bedingungen für das konstante Umwandlungsverhältnis.

§ 61. Der Wert des konstanten Umwandlungverhältnisses ist durch Gleichung (24) (§ 52) gegeben. Man sieht, dass er im allgemeinen von den Anfangskonzentrationen abhängt.

Das Umwandlungsverhältnis ist jedoch von den Anfangskonzentrationen unabhängig, wenn es dadurch konstant wird, dass die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen jenen Reaktionen, welche weder die Konzentrationen der beiden Molekelarten (einzeln oder gruppenweise) unverändert lassen und daher das Umwandlungsverhältnis überhaupt nicht beeinflussen (§ 56), noch die Anfangsgeschwindigkeit Null haben

und daher in der Gleichung (24) überhaupt nicht auftreten, infolge Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen (§ 20) konstant werden.

Dann ist $n_1 = o_1 = p_1 = \cdots$ und $n_2 = o_2 = p_2 = \cdots$ Zähler und Nenner lassen sich durch $A_1^{n_1} A_2^{n_2} \ldots$ dividieren, und man erhält:

$$C = \frac{(n_1 - \alpha_1) k_1 + (n_1 - \beta_1) k_2 + \cdots}{(n_2 - \alpha_2) k_1 + (n_2 - \beta_2) k_2 + \cdots}. \qquad (25)$$

(Handelt es sich um hylotrope Gruppen, so treten wieder die in § 53 erwähnten Koëffizienten auf.)

Besteht Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen nur hinsichtlich der Stoffe von veränderlicher Konzentration, nicht aber hinsichtlich daneben vorhandener Molekelarten von konstanter Konzentration, so tritt ebenfalls ein konstantes Umwandlungsverhältnis auf, welches jedoch von den konstanten Konzentrationen abhängt.

Ist für eine einzelne Molekelart die Bedingung $n_1 = o_1 = p_1 = \cdots$ erfüllt, so fällt ihre Anfangskonzentration aus Gleichung (24) heraus.

Hat man daher ein konstantes Umwandlungsverhältnis beobachtet, welches nicht stöchiometrischer Art ist (§ 58, 62), so kann man durch Abänderung der Anfangskonzentrationen einzelner Molekelarten ermitteln, ob diese Molekelarten auf den linken Seiten jener vollständigen Reaktionsgleichungen, welche weder die Anfangsgeschwindigkeit Null haben, noch die Konzentrationen der Molekelarten mit konstantem Umwandlungsverhältnisse unverändert lassen, mit gleichen Koëffizienten vorkommen oder nicht. Durch derartige Ermittelungen kann die Verwertung eines konstanten Umwandlungsverhältnisses für die Feststellung der Natur der stattfindenden Reaktionen sehr erleichtert werden. Ein von sämtlichen Anfangskonzentrationen und der Zeit unabhängiges Umwandlungsverhältnis zwischen zwei Molekelarten, welches nicht ein stöchiometrisches ist, beweist die Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen aller Reaktionen, welche die Mengen der zwei Molekelarten verändern und nicht die Anfangsgeschwindigkeit Null haben. Als Reaktionen, welche die Konzentrationen nicht ändern, sind auch solche zu betrachten, bei denen die entsprechenden Konzentrationsänderungen sich gruppenweise aufheben. Die Anfangsgeschwindigkeit Null haben Reaktionen, zu deren Eintritt die Gegenwart von Stoffen erforderlich ist, welche am Anfange nicht da sind, sondern erst während der Reaktion gebildet werden. (Solche Reaktionen können nicht nach § 60, wohl aber nach § 68 mit dem konstanten Umwandlungsverhältnisse verträglich sein.)

Eine Einschränkung erleidet der besprochene Schluss von dem von den Anfangskonzentrationen unabhängigen Umwandlungsverhältnisse auf die Form der Reaktionsgleichungen nur für Molekelarten, die mit anderen in einem sehr rasch sich einstellenden Gleichgewichte stehen. Nach § 6a und 26a kann in diesem Falle die eine hylotrope Gruppe durch die andere ersetzt werden, ohne dass das konstante Umwandlungsverhältnis gestört wird.

§ 62. Es soll nunmehr eine **zweite** im § 59 erwähnte Möglichkeit für das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses erörtert werden.

Enthalten Zähler und Nenner des Bruches in Gleichung (23) den Faktor $\left(\frac{dx}{dt}+\mu_2\frac{dy}{dt}+\mu_3\frac{dz}{dt}+\cdots\right)$ multipliziert mit konstanten Grössen, so hat man:

$$\frac{d\xi_1}{dt}:\frac{d\xi_2}{dt}=\frac{K_1\frac{dx}{dt}+K_1\mu_2\frac{dy}{dt}+K_1\mu_3\frac{dz}{dt}+\cdots}{K_2\frac{dx}{dt}+K_2\mu_2\frac{dy}{dt}+K_2\mu_3\frac{dz}{dt}+\cdots}=\frac{K_1}{K_2}=C. \quad (26)$$

Da die Gleichung (23) allgemein gültig ist, ist Gleichung (26) nur möglich, wenn folgende Gleichungen gelten:

$$K_1=n_1-a_1=\frac{o_1-\beta_1}{\mu_2}=\frac{p_1-\gamma_1}{\mu_3}=\cdots$$

$$K_2=n_2-a_2=\frac{o_2-\beta_2}{\mu_2}=\frac{p_2-\gamma_2}{\mu_3}=\cdots$$

Daraus folgt:

$$C=\frac{K_1}{K_2}=\frac{n_1-a_1}{n_2-a_2}=\frac{o_1-\beta_1}{o_2-\beta_2}=\frac{p_1-\gamma_1}{p_2-\gamma_2}=\cdots \quad (27)$$

Nun bedeutet n_1-a_1 die Anzahl der nach der Reaktionsgleichung I verschwindenden Molekeln von M_1, wobei gebildete Molekeln als negativ verschwindende zu betrachten sind. Die gleiche Bedeutung hat $o_1-\beta_1$ hinsichtlich des Stoffes M_1 und der Reaktion II, n_2-a_2 hinsichtlich des Stoffes M_2 und der Reaktion I u. s. w.

Die Gleichung (27) sagt also: Ein konstantes Umwandlungsverhältnis zwischen den Molekelarten M_1 und M_2 tritt auf, wenn beide Molekelarten durch sämtliche Reaktionen, welche ihre Konzentrationen nicht (einzeln oder gruppenweise) unverändert lassen, in demselben stöchiometrischen Verhältnisse aufgebraucht oder gebildet werden.

(Hinsichtlich hylotroper Gruppen ist wieder auf § 53 zu verweisen.)

§ 63. Da Bildung als negativer Aufbrauch zu betrachten ist, tritt das konstante Umwandlungsverhältnis auch dann auf, wenn die beiden Molekelarten bei einer Reaktion gebildet, bei einer anderen in demselben

stöchiometrischen Verhältnisse verbraucht werden, oder wenn bei einer Reaktion der Stoff M_1 in den Stoff M_2, bei einer anderen umgekehrt M_2 in M_1 in demselben stöchiometrischen Verhältnisse umgewandelt wird.

§ 64. Da in Gleichung (26) die Reaktionsgeschwindigkeiten völlig willkürlich bleiben, und ausserdem nur die auf die Molekelarten M_1 und M_2 bezüglichen Koëffizienten der Reaktionsgleichungen auftreten, können neben den Molekelarten M_1 und M_2 beliebige andere Molekelarten mit beliebigen Koëffizienten in den Reaktionsgleichungen auftreten, ohne dass das konstante Umwandlungsverhältnis gestört wird.

§ 65. Ein Beispiel für konstantes Umwandlungsverhältnis nach § 62 bietet das Reaktionspaar:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \cdots \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \alpha_3 M_3 + \cdots$$

und:

$$a(n_1 + b) M_1 + a(n_2 + c) M_2 + o_3 M_3 + \cdots \rightarrow a(\alpha_1 + b) M_1 + a(\alpha_2 + c) M_2 + \beta_3 M_3 + \cdots .$$

Das Umwandlungsverhältnis ist für die Molekelarten M_1 und M_2 und nur für diese von der Zeit unabhängig, wenn nicht etwa auch die $n_3, n_4 \ldots, o_3, o_4 \ldots, \alpha_3 \ldots, \beta_3 \ldots$ der Bedingung (27) genügen. Gemäss § 64 hindern beliebige Werte von n_3, o_3, α_3, β_3 u. s. w. die Konstanz des Umwandlungsverhältnisses für M_1 und M_2 nicht.

Der erste im § 63 erwähnte Fall liegt beispielsweise für die Molekelarten M_1 und M_2 vor bei den Reaktionsgleichungen:

$$M_3 \rightarrow M_1 + 2 M_2 \text{ und } 2 M_1 + 4 M_2 \rightarrow M_5.$$

Der zweite Fall des § 63 liegt bei allen Gegenwirkungen vor, und zwar hinsichtlich aller beteiligten Molekelarten. Das allgemeine Schema für Gegenwirkungen ist:

$$\nu_1 M_1 + \cdots + \nu_m M_m \rightleftarrows \nu_{m+1} M_{m+1} + \cdots + \nu_{m+n} M_{m+n}.$$

Für jede Molekelart wird $n_a = \beta_a$, $\alpha_a = o_a$, wobei ausserdem eines der beiden Koëffizientenpaare Null ist. Gleichung (27) geht daher über in die Identität:

$$\frac{n_a - \alpha_a}{n_b - \alpha_b} = \frac{\alpha_a - n_a}{\alpha_b - n_b}.$$

Durch das Hinzutreten weiterer Reaktionen von anderer Beschaffenheit hört die Konstanz des Umwandlungsverhältnisses bei allen angeführten Beispielen auf.

§ 66. Das konstante Umwandlungsverhältnis nach § 62 stellt eine rein stöchiometrische Beziehung dar, wie aus Gleichung (27) unmittelbar ersichtlich ist, und gleicht daher dem im § 58 besprochenen Falle.

§ 67. Haben nur *zwei* Reaktionen auf das Umwandlungsverhältnis Einfluss, so sind die in den §§ 60 bis 61 und 62 bis 66 besprochenen Fälle die *einzigen*, in denen das Verhältnis von der Zeit unabhängig wird.

Bei zwei Reaktionen folgt nämlich aus Gleichung (23):

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = -\frac{(o_1 - \beta_1) - C(o_2 - \beta_2)}{(n_1 - \alpha_1) - C(n_2 - \alpha_2)}.$$

Soll nun C konstant sein, so muss auch das Geschwindigkeitsverhältnis konstant sein (Fall des § 60), ausser wenn die rechte Seite der Gleichung den unbestimmten Wert $\frac{0}{0}$ annimmt. Dann ist aber $C = \frac{o_1 - \beta_1}{o_2 - \beta_2} = \frac{n_1 - \alpha_1}{n_2 - \alpha_2}$, entsprechend § 62.

Dasselbe gilt auch für Umwandlungsverhältnisse hylotroper Gruppen.

§ 68. Haben *drei oder mehr* Reaktionen auf das Umwandlungsverhältnis Einfluss, so ist die Möglichkeit von konstanten Umwandlungsverhältnissen, welche weder dem § 60, noch dem § 62 entsprechen, nicht ausgeschlossen. Einen näheren Einblick bekommt man in folgender Weise.

Aus Gleichung (22) folgt durch Differentiation als notwendige und hinreichende Bedingung für ein konstantes endliches Umwandlungsverhältnis:

$$\left(\frac{d^2\xi_1}{dt^2} : \frac{d\xi_1}{dt}\right) - \left(\frac{d^2\xi_2}{dt^2} : \frac{d\xi_2}{dt}\right) = 0,$$

oder:

$$\frac{d\xi_2}{dt} \cdot \frac{d^2\xi_1}{dt^2} - \frac{d\xi_1}{dt} \cdot \frac{d^2\xi_2}{dt^2} = 0. \qquad (28)$$

Führt man in diese Gleichung die aus den Gleichungen (2) folgenden Werte der Differentialquotienten ein, so erhält man nach gehörigem Ordnen, wobei die Glieder mit $\frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2}$ herausfallen:

$$[(n_1 - \alpha_1)(o_2 - \beta_2) - (n_2 - \alpha_2)(o_1 - \beta_1)]\left[\frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2}\right]$$
$$+ [(n_1 - \alpha_1)(p_2 - \gamma_2) - (n_2 - \alpha_2)(p_1 - \gamma_1)]\left[\frac{dz}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2z}{dt^2}\right]$$
$$+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 0. \qquad (29)$$

Die linke Seite dieser Gleichung enthält so viele Summanden, als man Reaktionspaare bilden kann, also bei n Reaktionen $\frac{n(n-1)}{2}$ Glieder.

Auch diese Gleichung ist eine notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses zwischen den Molekelarten M_1 und M_2.

§ 69. Gleichung (29) kann erstens dadurch befriedigt werden, dass jeder einzelne Summand Null wird. Letzteres kann geschehen, indem entweder alle Faktoren von der Form $[(n_1 - \alpha_1)(o_2 - \beta_2) - (n_2 - \alpha_2)(o_1 - \beta_1)]$ oder alle Faktoren von der Form $\left[\frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2}\right]$ Null werden. Der erste Fall entspricht dem § 62, der zweite dem § 60, da aus:

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2}$$

folgt:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \text{Konst.}$$

Das Nullwerden der einzelnen Summanden erfordert die Erfüllung von $\frac{n(n-1)}{2}$ Gleichungen, die aber nicht voneinander unabhängig sind, sondern aus den $n-1$ Gleichungen folgen, die sich nach § 60 oder 62 ergeben.

§ 70. Es ist nicht möglich, die Gleichung (29) in der Weise zu befriedigen, dass ein Teil der Summanden ausschliesslich nach § 60, der Rest ausschliesslich nach § 62 Null wird; vielmehr muss entweder § 60 oder § 62 für alle Reaktionen zutreffen.

Um das einzusehen, denke man sich aus den stattfindenden Reaktionen vier herausgegriffen, etwa die Reaktionen I, II, III und IV. Für das Reaktionspaar I, II sei nur die Bedingung des § 60, für III, IV nur die Bedingung des § 62 erfüllt. Eine der beiden Bedingungen muss aber auch für die Reaktionspaare I, III, I, IV, II, III und II, IV erfüllt sein. Nimmt man an, dass für I, III der Fall des § 60 eintrete, so folgt dasselbe für II, III. Dann muss noch für I, IV und II, IV eine Annahme gemacht werden. Nimmt man auch für I, IV den Fall des § 60 an, so folgt das Gleiche für II, IV. Es entsprechen also dann alle Reaktionspaare dem Falle des § 60. Nimmt man für I, IV den Fall des § 62 an, so trifft das auch für I, III zu. Ausserdem muss noch für II, IV eine Annahme gemacht werden. Je nachdem man die eine oder die andere der beiden möglichen Annahmen macht, entsprechen dann alle sechs Reaktionspaare entweder dem Falle des § 60 oder 62.

Da die vier Reaktionen beliebig gewählt werden können und mit den übrigen Reaktionen ebenfalls durch Bedingungen verknüpft sein müssen, gilt also allgemein, dass alle Reaktionen entweder dem § 60 oder dem § 62 entsprechen müssen. Daneben können einige Reaktionen ausserdem noch dem zweiten Falle entsprechen.

§ 71. Die Gleichung (29) kann möglicherweise auch befriedigt werden, ohne dass alle einzelnen Summanden Null werden. Da die

Gleichung für jedes t gelten muss, muss sie auch für $t=0$ gelten. Man bekommt daher durch Einsetzen der betreffenden Werte eine allgemein gültige und notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses.

Zu diesem Zwecke sind zunächst die Werte von $\frac{d^2x}{dt^2}$ u. s. w. zu bilden. Man erhält durch Differentiation der Gleichungen (3):

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{dx}{dt}\left[\frac{n_1}{A_1-\xi_1}\cdot\frac{d\xi_1}{dt}+\frac{n_2}{A_2-\xi_2}\cdot\frac{d\xi_2}{dt}+\cdots\right]$$

und hieraus durch Einführung der Werte für $\frac{d\xi_1}{dt}$ u. s. w.:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{dx}{dt}\left\{\left[\frac{n_1(n_1-\alpha_1)}{A_1-\xi_1}+\frac{n_2(n_2-\alpha_2)}{A_2-\xi_2}+\cdots\right]\frac{dx}{dt}+\right.$$
$$\left.+\left[\frac{n_1(o_1-\beta_1)}{A_1-\xi_1}+\frac{n_2(o_2-\beta_2)}{A_2-\xi_2}+\cdots\right]\frac{dy}{dt}+\cdots\right\}.$$

Für $t=0$ hat man:

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_{t=0} = -k_1A_1^{n_1}A_2^{n_2}\cdots\left\{\left[\frac{n_1(n_1-\alpha_1)}{A_1}+\frac{n_2(n_2-\alpha_2)}{A_2}+\cdots\right]k_1A_1^{n_1}A_2^{n_2}\cdots+\right.$$
$$\left.+\left[\frac{n_1(o_1-\beta_1)}{A_1}+\frac{n_2(o_2-\beta_2)}{A_2}+\cdots\right]k_2A_1^{o_1}A_2^{o_2}\cdots+\cdots\right\}.$$

Analog ist:

$$\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)_{t=0} = -k_2A_1^{o_1}A_2^{o_2}\cdots\left\{\left[\frac{o_1(n_1-\alpha_1)}{A_1}+\frac{o_2(n_2-\alpha_2)}{A_2}+\cdots\right]k_1A_1^{n_1}A_2^{n_2}\cdots+\right.$$
$$\left.+\left[\frac{o_1(o_1-\beta_1)}{A_1}+\frac{o_2(o_2-\beta_2)}{A_2}+\cdots\right]k_2A_1^{o_1}A_2^{o_2}\cdots+\cdots\right\}\text{ u. s. w.}$$

Durch Einsetzung der Werte erhält man:

$$\left[\frac{dy}{dt}\cdot\frac{d^2x}{dt^2}-\frac{dx}{dt}\cdot\frac{d^2y}{dt^2}\right]_{t=0} = -k_1k_2A^{n_1+o_1}A_2^{n_2+o_2}\cdots$$
$$\cdots\left\{\left[\frac{(n_1-o_1)(n_1-\alpha_1)}{A_1}+\frac{(n_2-o_2)(n_2-\alpha_2)}{A_2}+\cdots\right]k_1A_1^{n_1}A_2^{n_2}\cdots+\right.$$
$$\left.+\left[\frac{(n_1-o_1)(o_1-\beta_1)}{A_1}+\frac{(n_2-o_2)(o_2-\beta_2)}{A_2}+\cdots\right]k_2A_1^{o_1}A_2^{o_2}\cdots+\cdots\right\}.$$

Ähnliche Gleichungen gelten für:

$$\left[\frac{dz}{dt}\cdot\frac{d^2x}{dt^2}-\frac{dx}{dt}\cdot\frac{d^2z}{dt^2}\right]_{t=0}\text{ u. s. w.}$$

Der Ausdruck in der grossen Klammer ist identisch mit dem Ausdrucke in Gleichung (13), wie es sein muss, weil es sich in beiden Fällen um die Bedingung für das Auftreten konstanter Geschwindigkeitsverhältnisse handelt.

Durch Einsetzung dieser Werte in die Gleichung (29) erhält man eine allerdings etwas umfangreiche Gleichung, deren Erfüllung für das Auftreten konstanter Umwandlungsverhältnisse notwendig, aber nicht hinreichend ist. Diese Gleichung kann ebenso zur Ermittelung von Formen von Reaktionsgleichungen und Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und Anfangskonzentrationen dienen, welche zu konstanten Umwandlungsverhältnissen führen, wie Gleichung (13) dasselbe für konstante Geschwindigkeitsverhältnisse und Gleichung (18) für konstante Konzentrationen leistet.

Die durch Einführung von Gleichung (30) u. s. w. in Gleichung (29) erhältliche Bedingung lehrt, dass konstante Umwandlungsverhältnisse, welche nicht den Bedingungen der § 60 und 62 entsprechen, nur für bestimmte Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und Anfangskonzentrationen möglich sind. Jene Fälle von konstanten Umwandlungsverhältnissen, welche nicht unter § 60 oder 62 fallen, sind singuläre Fälle, welche in der Regel keine chemische Wichtigkeit haben.

Für Umwandlungsverhältnisse hylotroper Gruppen gilt dasselbe; nur ändern sich die Koëffizienten der Gleichungen (29) und (30).

§ 72. **Zusammenfassend** kann man sagen: *Ein bestimmtes und endliches, von der Zeit unabhängiges Umwandlungsverhältnis zwischen zwei Stoffen tritt auf:*

1. wenn die Konzentrationen der beiden Stoffe nur durch eine Reaktion (§ 58) oder durch mehrere, aber im gleichen stöchiometrischen Verhältnisse geändert werden (§ 62); das Umwandlungsverhältnis ist in diesen Fällen eine rein stöchiometrische Beziehung;

2. wenn die Geschwindigkeiten sämtlicher Reaktionen, welche die Konzentrationen der beiden Stoffe ändern, in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen (§ 60).

Ausserdem sind konstante Umwandlungsverhältnisse bei singulären Werten der Geschwindigkeitskonstanten und der Anfangskonzentrationen, welche nicht unter 1. oder 2. fallen, nicht ausgeschlossen, wenn die Zahl der Reaktionen, welche die Konzentrationen der beiden Stoffe ändern, mindestens drei ist (§ 67 bis 71).

Als Reaktionen, welche die Konzentrationen der beiden Stoffe nicht ändern, sind nicht bloss jene Reaktionen zu betrachten, an welchen diese Stoffe überhaupt nicht oder bloss als Katalysatoren beteiligt sind, sondern auch Reaktionen, deren Wirkungen sich hinsichtlich der Konzentrationen der beiden Stoffe aufheben (§ 56).

§ 73. Aus dem Vorhergegangenen ergiebt sich die Abänderung, welche an dem von mir aufgestellten und im § 50 erwähnten Satze

über den Zusammenhang zwischen den Mengen der durch zwei Reaktionen erzeugten Produkte und Nebenwirkungen vorzunehmen ist. Derartige konstante Verhältnisse treten auch bei Folgewirkungen oder bei Reaktionen auf, die hinsichtlich der verschwindenden Stoffe völlig verschieden sind, wenn die in § 25 und 26 erwähnten eigentümlichen katalytischen Beeinflussungen hinzukommen, oder bei singulären Werten der Geschwindigkeitskonstanten und Anfangskonzentrationen. In letzterem Falle sind auch die nach § 6 aufgestellten Geschwindigkeitsgleichungen der beiden Reaktionen nicht lediglich hinsichtlich der Konstanten verschieden.

Man sieht sogleich, dass diese Abänderungen keine erhebliche Wichtigkeit gewinnen dürften.

§ 74. Als **Beispiel** soll nunmehr die **Umlagerung des Cinchonins** besprochen werden. Skraup hat in der im § 50 citierten Abhandlung nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin bei niedriger Temperatur die Mengen des gebildeten Halogenwasserstoffadditionsproduktes und des daneben entstehenden *α-i*-Cinchonins in einem von der Zeit und der Anfangskonzentration der Säure unabhängigen Verhältnisse stehen, solange nicht die Anlagerung von Halogenwasserstoff an das *α-i*-Cinchonin in erheblichem Masse eintritt. Ich habe daraus in einer ebenfalls im § 50 citierten Abhandlung den Schluss gezogen, dass die stattfindenden Reaktionen den Gleichungen $Ci + HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O$ und $Ci \rightarrow Ci'$ (katalytisch beschleunigt durch Halogenwasserstoff) entsprechen, wo X ein Halogenatom, Ci die Cinchoninmolekel, Ci' die Molekel des *α-i*-Cinchonins bedeuten. Auf Grund dieser Annahme habe ich eine atomistisch-kinetische Auffassung der katalytischen Wirkung der Halogenwasserstoffsäure gegeben, welche auch auf andere katalytische Wirkungen übertragbar ist.

Hierbei war die Annahme zu Grunde gelegt worden, dass aus dem konstanten Umwandlungsverhältnisse auf das Vorliegen von Nebenwirkungen geschlossen werden könne. Diese Annahme bedarf, wie gezeigt, einer Abänderung. Ich will daher im folgenden die Frage, welche Reaktionsgleichungen und sonstige Bedingungen mit dem Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses verträglich sind, unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieses Abschnittes untersuchen.

§ 75. Ich nehme im folgenden an, dass die Basen nur in Form ihrer Salze mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff, und zwar teils undissociiert, teils in Form ihrer zweiwertigen Ionen vorhanden sind.

Es sollen bedeuten:

M_1 Cinchonindichlorhydrat, undissociiert,

M_2 *α-i*-Cinchonindichlorhydrat, undissociiert,

M_3 Hydrochlorcinchonindichlorhydrat, undissociiert,
M_4 zweiwertige Cinchoninionen,
M_5 zweiwertige α-*i*-Cinchoninionen,
M_6 zweiwertige Hydrochlorcinchoninionen,
M_7 Chlorwasserstoff, undissociiert,
M_8 Wasserstoffionen,
M_9 Chlorionen.

Was für Chlorwasserstoff gilt, ist selbstverständlich ohne weiteres auf die anderen Halogene zu übertragen.

Hydrolyse kommt wegen des grossen Überschusses von Halogenwasserstoff nicht in Betracht.

Zwischen diesen Molekelarten sollen zunächst beliebige Reaktionen stattfinden, entsprechend den vollständigen Reaktionsgleichungen.

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots + n_9 M_9 \rightarrow \alpha_1 M_1 + \cdots + \alpha_9 M_9$$
$$o_1 M_1 + o_2 M_2 + \cdots + o_9 M_9 \rightarrow \beta_1 M_1 + \cdots + \beta_9 M_9$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

§ 76. Es handelt sich hier um ein Umwandlungsverhältnis zwischen hylotropen Gruppen. Die Konzentrationsänderung des Cinchonins ist gegeben durch die Summe der Konzentrationsänderungen von M_1 und M_4, die des α-*i*-Cinchonins durch die von M_2 und M_5, die des Hydrochlorcinchonins durch M_3 und M_6. Die Koëffizienten ν_1 und ν_{m+1} des § 5 sind eins, da die für die Konzentration der hylotropen Gruppen charakteristischen Molekelarten in den zu den Dissociationsgleichgewichten gehörigen Reaktionsgleichungen immer mit dem Koëffizienten eins auftreten. Statt der für Molekelarten gültigen Koëffizienten $(n_1 - \alpha_1)$ u. s. w. treten daher im vorliegenden Falle Koëffizienten von der Form $(n_1 - \alpha_1 + n_4 - \alpha_4)$ u. s. w. auf (§ 53). Übrigens ist es wegen des Prinzips der Einfachheit der Reaktionsgleichungen ganz unwahrscheinlich, dass für die Bildung des Hydrochlorcinchonins und α-*i*-Cinchonins Reaktionsgleichungen in Betracht kommen, welche etwa zweiwertige Cinchoninionen und undissociiertes Cinchonindichlorhydrat nebeneinander enthalten.

Bezeichnet man mit ζ_1, ζ_2, ζ_3 die gesamten Konzentrationsabnahmen des Cinchonins, α-*i*-Cinchonins und Hydrochlorcinchonins, so geht die Gleichung (23) für das Umwandlungsverhältnis von α-*i*-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin über in:

$$\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} = \frac{(n_2 - \alpha_2 + n_5 - \alpha_5)\frac{dx}{dt} + (o_2 - \beta_2 + o_5 - \beta_5)\frac{dy}{dt} + \cdots}{(n_3 - \alpha_3 + n_6 - \alpha_6)\frac{dx}{dt} + (o_3 - \beta_3 + o_6 - \beta_6)\frac{dy}{dt} + \cdots} \quad (31)$$

In diese Formel treten nur jene Reaktionen ein, welche α-i-Cinchonin oder Hydrochlorcinchonin erzeugen oder verbrauchen; die zu den Dissociationsgleichgewichten führenden Reaktionen kommen in der Formel nicht vor, da sie die Konzentrationen der hylotropen Gruppen nicht ändern (§ 53, 56).

§ 77. Die Gründe, warum das konstante Umwandlungsverhältnis nicht als ein stöchiometrisches betrachtet werden kann, habe ich bereits in der früheren Abhandlung auseinandergesetzt. Es fallen daher die in § 58 und 62 besprochenen Möglichkeiten fort. Nach § 62 ist nämlich erforderlich, dass Hydrochlorcinchonin und α-i-Cinchonin an jeder der in Gleichung (31) eintretenden Reaktionen, und zwar im selben stöchiometrischen Verhältnisse beteiligt sind; dieses stöchiometrische Verhältnis wäre zugleich das Umwandlungsverhältnis.

Es bleiben daher nur die Fälle der § 60 und 68 zu besprechen. Das Problem vereinfacht sich dadurch, dass die Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Säurekonzentration festgestellt ist. Es muss daher die Säure in allen Geschwindigkeitsgleichungen, welche Änderungen der Konzentration des α-i-Cinchonins und Hydrochlorcinchonins hervorbringen und nicht zur Zeit Null die Geschwindigkeit Null ergeben, denselben Faktor bedingen, beziehungsweise auf den linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen aller in Gleichung (31) eintretenden Reaktionen, deren Anfangsgeschwindigkeit nicht Null ist, in derselben Molekelzahl vorkommen; nur kann die Konzentration der dissociierten Säure durch das Produkt der Ionenkonzentrationen entsprechend der Bedingung für das elektrolytische Gleichgewicht ersetzt werden (§ 61).

§ 78. Nach § 60 ist zum Eintritte eines konstanten Umwandlungsverhältnisses die Konstanz der Geschwindigkeitsverhältnisse für alle in Gleichung (31) eintretenden Reaktionen hinreichend. Diese Bedingung ist nach § 20 erfüllt, wenn die linken Seiten der betreffenden vollständigen Reaktionsgleichungen gleich sind. Nun können aber α-i-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin nicht auf den linken Seiten aller Reaktionsgleichungen vorkommen, weil anderenfalls nur bei Anwesenheit dieser Stoffe Reaktion eintreten könnte; in Wirklichkeit beginnt sie aber in Abwesenheit dieser Stoffe. Cinchonin und Chlorwasserstoff müssen dagegen auf den linken Seiten der Reaktionsgleichungen vorkommen, da sie zum Eintreten der Reaktion notwendig sind. Man kommt daher nach § 20 zu den Reaktionsgleichungen $Ci + HCl \rightarrow C_{19}H_{23}ClN_2O$ und $Ci + HCl \rightarrow Ci' + HCl$, welche ich bereits früher als den Thatsachen entsprechend bezeichnet habe. Daneben können noch andere Kataly-

satoren angenommen werden, aber nur in gleicher Weise für beide Reaktionen.

§ 79. Es könnten aber auch konstante Geschwindigkeitsverhältnisse nach § 27 in Frage kommen. Da hierbei alle stattfindenden Reaktionen zu berücksichtigen sind, empfiehlt es sich, entsprechend § 38*e* die aus den elektrolytischen Dissociationen folgenden Gleichgewichtsbedingungen in die Geschwindigkeitsgleichungen der langsam verlaufenden Reaktionen einzuführen und die den umgeformten Geschwindigkeitsgleichungen entsprechenden **fingierten** Reaktionsgleichungen der weiteren Erörterung zu Grunde zu legen. Hierbei soll für die elektrolytischen Dissociationen das Massenwirkungsgesetz (beziehungsweise das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz) angewendet werden[1]).

Nach § 26*a* führen zunächst Reaktionsgleichungen von der Form $M_1 + HCl \rightarrow M_3$ und $M_4 + HCl + 2M_9 \rightarrow M_3$ zu identischen Resultaten. Es genügt daher, eine der beiden Formen zu betrachten.

Das Gleiche gilt für Reaktionen von der Form

$$M_1 + HCl \rightarrow M_3 \text{ und } M_1 + HCl \rightarrow M_6 + 2M_9.$$

Denn die Geschwindigkeitsgleichung ist für beide Reaktionen wegen der Identität der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen dieselbe. Aber auch das gebildete Produkt ist nach beiden Gleichungen in jedem Augenblicke dasselbe. Denn innerhalb der hylotropen Gruppe des Hydrochlorcinchonins herrscht in jedem Augenblicke Gleichgewicht; die Verteilung des Hydrochlorcinchonins auf die beiden Molekelarten M_3 und M_6 hängt nur von seiner jeweiligen Gesamtkonzentration, aber nicht davon ab, ob durch eine Reaktion primär undissociiertes Salz oder die dazugehörigen Ionen entstehen.

Ferner brauchen aber auch Reaktionen von der Form $M_1 + HCl \rightarrow M_3$ und $M_4 + HCl \rightarrow M_6$ nicht gesondert betrachtet zu werden, wenn man die Konzentrationen der Chlorionen als unveränderlich ansieht. Letzteres ist zulässig, weil der Halogenwasserstoff bei den Versuchen in grossem Überschusse vorhanden war. Bezeichnet man mit C_1 die jeweilige Gesamtkonzentration des Cinchonins, so ist $C_1 = A_1 - \xi_1 + A_4 - \xi_4$. Ferner ist $A_1 - \xi_1 = \varkappa_1 (A_4 - \xi_4) A_9^2$, wo $\varkappa_1$ die Dissociationskonstante des Cinchonindichlorhydrats und A_9 die Konzentration der Chlorionen bedeutet. Die beiden Gleichungen geben:

$$A_1 - \xi_1 = C_1 \frac{\varkappa_1 A_9^2}{1 + \varkappa_1 A_9^2} \quad \text{und} \quad A_4 - \xi_4 = C_1 \frac{1}{1 + \varkappa_1 A_9^2}.$$

[1]) Vergl. Jahn, Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

Man kann daher jede der beiden in Rede stehenden Reaktionen samt den dazu gehörigen Dissociationsgleichgewichten ersetzt denken durch die Reaktion

$$Ci + HCl \rightarrow C_{19}H_{23}ClN_2O,$$

wobei dann die Geschwindigkeitskonstanten k' oder k'' zu ersetzen sind durch die Konstanten $\frac{k' \varkappa_1 A_0^2}{1 + \varkappa_1 A_0^2}$ oder $\frac{k''}{1 + \varkappa_1 A_0^2}$. Es ist zu beachten, dass diese neuen Konstanten von der Konzentration des Halogenwasserstoffs abhängen.

Treten beide Reaktionen nebeneinander auf, so summieren sie sich zu einer einzigen.

Da es auch gleichgültig ist, ob in der Reaktionsgleichung HCl oder $H' + Cl'$ auftritt, können alle möglichen Reaktionen, welche Cinchonin in Hydrochlorcinchonin überführen, samt den dazugehörigen Dissociationsgleichgewichten ersetzt gedacht werden durch die Reaktion $Ci + HCl \rightarrow C_{19}H_{23}ClN_2O$, in deren Geschwindigkeitsgleichung nur die Gesamtkonzentrationen des Cinchonins und Chlorwasserstoffs als Veränderliche eingehen.

Gleiches gilt für die anderen langsam verlaufenden Reaktionen. Welche Annahmen man auch über die beteiligten Molekeln machen mag, immer können sie samt den Dissociationsgleichgewichten ersetzt werden durch Reaktionen, in deren Geschwindigkeitsgleichungen nur die Konzentrationen der hylotropen Gruppen, aber nicht die der Molekelarten auftreten.

§ 80. Man kann sich daher sämtliche in dem System vorkommenden Reaktionen ersetzt denken durch fünf Reaktionen, deren gewöhnliche Reaktionsgleichungen sind:

$$\begin{aligned}
&\text{I.} && Ci + HCl && \rightarrow C_{19}H_{23}ClN_2O \\
&\text{II.} && Ci && \rightarrow Ci' \\
&\text{III.} && C_{19}H_{23}ClN_2O && \rightarrow Ci' + HCl \\
&\text{IV.} && C_{19}H_{23}ClN_2O && \rightarrow Ci + HCl \\
&\text{V.} && Ci' && \rightleftarrows Ci.
\end{aligned}$$

Die Reaktion $Ci' + HCl \rightarrow C_{19}H_{23}ClN_2O$ kommt nicht in Betracht. Denn aus den Versuchen geht hervor, dass das Umwandlungsverhältnis aufhört konstant zu sein, wenn diese Reaktion in erheblichem Masse eintritt.

Hält man katalytische Wirkungen der Cinchoninbasen für ausgeschlossen, so kann man über die Form der dazugehörigen vollständigen Reaktionsgleichungen Folgendes sagen.

Da die linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen, deren Anfangsgeschwindigkeit nicht Null ist, hinsichtlich des Chlorwasserstoffs identisch sein müssen, muss bei der Reaktion II auf beiden Seiten *HCl* (als Katalysator) hinzugefügt werden. Es steht nichts im Wege, ausserdem in allen fünf Gleichungen noch weitere *HCl*-Molekeln oder Wasserstoff- oder Chlorionen als Katalysatoren hinzuzufügen; jedoch muss dies bei den Reaktionen I und II in gleicher Weise geschehen. Hierdurch würde an den folgenden Auseinandersetzungen nichts geändert werden, da wegen des grossen Überschusses des Halogenwasserstoffs die Konzentrationen der undissociierten Chlorwasserstoffmolekeln, sowie der Chlor- und Wasserstoffionen als konstant betrachtet werden können. Die auf diese Molekelarten bezüglichen Faktoren in den Geschwindigkeitsgleichungen vereinigen sich mit den Geschwindigkeitskonstanten.

§ 81. Im folgenden werden die Anfangskonzentrationen des Cinchonins, α-*i*-Cinchonins und Hydrochlorcinchonins mit A_1, A_2, A_3, die Konzentrationsabnahmen dieser Stoffe mit ξ_1, ξ_2, ξ_3, die Geschwindigkeiten der fünf Reaktionen mit $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}, \frac{du}{dt}, \frac{dv}{dt}$ bezeichnet. A_2 und A_3 sind Null.

Für das Umwandlungsverhältnis zwischen α-*i*-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin hat man:

$$\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_3}{dt} = \frac{-\frac{dy}{dt} - \frac{dz}{dt} + \frac{dv}{dt}}{-\frac{dx}{dt} + \frac{dz}{dt} + \frac{du}{dt}}.$$

§ 82. Die Frage, ob zwischen den fünf fingierten Reaktionen des § 80 konstante Geschwindigkeitsverhältnisse möglich sind, lässt sich nunmehr leicht erledigen.

Das Reaktionspaar I, II hat ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis wegen der Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen. Wenn ausserdem die Reaktionspaare I, III, I, IV und II, V konstante Geschwindigkeitsverhältnisse aufweisen würden, so würden zwischen allen Reaktionen konstante Geschwindigkeitsverhältnisse bestehen.

Für das Reaktionspaar I, IV giebt Gleichung (13) als notwendige Bedingung:

$$0 = k_1 A_1 (A_1 + A_3) + (k_2 - k_3) A_1 A_3 - k_4 A_3 (A_1 + A_3) - k_5 A_2 A_3.$$

Für $A_2 = A_3 = 0$ bleibt $0 = k_1 A_1^2$ oder $k_1 = 0$. Das ist aber im vorliegenden Falle nicht möglich, da die Reaktion I die einzige ist, bei welcher Hydrochlorcinchonin gebildet wird, und da dieser Körper that-

sächlich entsteht. Daher ist die Reaktion IV ausgeschlossen, wenn das konstante Umwandlungsverhältnis auf konstanten Geschwindigkeitsverhältnissen beruhen soll.

Es bleiben daher die Reaktionen I, II, III und V möglich. Für das Reaktionspaar I, III giebt aber die Gleichung (13) ebenfalls die Bedingung $k_1 = 0$. Daher ist auch die Reaktion III ausgeschlossen.

Es bleiben nur noch die Reaktionen I, II und V. Damit zwischen den Reaktionen II und V ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis bestehen kann, ist nach Gleichung (13) nötig, dass $k_2 = 0$. Dann bleibt keine Reaktion übrig, bei der α-i-Cinchonin gebildet wird.

Wenn daher das konstante Umwandlungsverhältnis auf konstanten Geschwindigkeitsverhältnissen beruhen soll, können nur die Reaktionen I und II stattfinden. § 27 giebt daher keine neuen Bedingungen für das Auftreten des konstanten Umwandlungsverhältnisses.

§ 83. Dagegen kann das Umwandlungsverhältnis zwischen α-i-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin nach § 68 konstant werden. Bei der Untersuchung dieses Falles sollen wieder die fingierten Reaktionsgleichungen des § 80 zu Grunde gelegt werden.

Aus den fünf Reaktionsgleichungen können zehn Reaktionspaare gebildet werden, welche in Gleichung (29) ebensoviele Glieder geben. Doch werden die auf die Reaktionspaare I, II und III, IV bezüglichen Glieder wegen Erfüllung der Gleichung (13) Null. Ferner fallen die Paare von Gegenwirkungen (I, IV und II, V) heraus, weil die Koëffizienten von der Form

$$[(n_1 - \alpha_1)(o_2 - \beta_2) - (n_2 - \alpha_2)(o_1 - \beta_1)]$$

Null werden.

Nach Einführung von $A_2 = A_3 = 0$ erhält man als notwendige Bedingung für das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses:

$$k_5 = \frac{1}{k_2}(k_1 k_3 + k_2 k_3 + k_2 k_4). \qquad (32)$$

Man sieht wohl, dass der Fall des § 78 ($k_3 = k_4 = k_5 = 0$) hierin inbegriffen ist.

Die Bedingung (32) ist aber für das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses zwischen α-i-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin nicht bloss notwendig, sondern auch hinreichend, wie die Integration der Geschwindigkeitsgleichungen ergiebt.

§ 84. Da fünf Reaktionen, aber nur drei Stoffe von veränderlicher Konzentration vorkommen, empfiehlt es sich, der Integration nicht die

Gleichungen für $\frac{dx}{dt}$ u. s. w., sondern die Gleichungen für $\frac{d\zeta_1}{dt}$ u. s. w. zu Grunde zu legen.

Für $A_2 = A_3 = 0$ ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - \zeta_1), \qquad \frac{dy}{dt} = k_2(A_1 - \zeta_1), \qquad \frac{dz}{dt} = -k_3\zeta_3,$$

$$\frac{du}{dt} = -k_4\zeta_3, \qquad \frac{dv}{dt} = -k_5\zeta_2.$$

Daraus folgt (Gleichungen (2), § 4):

$$\frac{d\zeta_1}{dt} = (k_1 + k_2)(A_1 - \zeta_1) + k_4\zeta_3 + k_5\zeta_2,$$

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = -k_2(A_1 - \zeta_1) + k_3\zeta_3 - k_5\zeta_2,$$

$$\frac{d\zeta_3}{dt} = -k_1(A_1 - \zeta_1) - (k_3 + k_4)\zeta_3,$$

und wegen:

$$\frac{d\zeta_1}{dt} = -\left(\frac{d\zeta_2}{dt} + \frac{d\zeta_3}{dt}\right), \quad \zeta_1 = -(\zeta_2 + \zeta_3):$$

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = -k_2 A_1 - (k_2 + k_5)\zeta_2 + (k_3 - k_2)\zeta_3,$$

$$\frac{d\zeta_3}{dt} = -k_1 A_1 - k_1\zeta_2 - (k_1 + k_3 + k_4)\zeta_3.$$

Setzt man:

$$\Sigma k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5,$$

$$K = (k_2 + k_5)(k_1 + k_3 + k_4) + k_1(k_3 - k_2),$$

$$\vartheta' = \frac{\Sigma k}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K},$$

$$\vartheta'' = \frac{\Sigma k}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K},$$

$$\lambda' = \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 + k_4 - \vartheta'},$$

$$\lambda'' = \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 + k_4 - \vartheta''},$$

so wird:

$$\zeta_2 = \frac{A_1}{\lambda' - \lambda''}\left\{-\frac{\lambda''(k_1\lambda' + k_2)}{\vartheta'}(e^{-\vartheta' t} - 1) + \frac{\lambda'(k_1\lambda'' + k_2)}{\vartheta''}(e^{-\vartheta'' t} - 1)\right\}$$

$$\zeta_3 = \frac{A_1}{\lambda' - \lambda''}\left\{\frac{k_1\lambda' + k_2}{\vartheta'}(e^{-\vartheta' t} - 1) - \frac{k_1\lambda'' + k_2}{\vartheta''}(e^{-\vartheta'' t} - 1)\right\}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = \frac{A_1}{\lambda' - \lambda''}\{\lambda''(k_1\lambda' + k_2)e^{-\vartheta' t} - \lambda'(k_1\lambda'' + k_2)e^{-\vartheta'' t}\},$$

$$\frac{d\zeta_3}{dt} = \frac{A_1}{\lambda' - \lambda''}\{-(k_1\lambda' + k_2)e^{-\vartheta' t} + (k_1\lambda'' + k_2)e^{-\vartheta'' t}\},$$

und:

$$\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} = \frac{\lambda''(k_1\lambda' + k_2) - \lambda'(k_1\lambda'' + k_2)e^{(\vartheta' - \vartheta'')t}}{-(k_1\lambda' + k_2) + (k_1\lambda'' + k_2)e^{(\vartheta' - \vartheta'')t}} =$$

$$= \frac{-[k_1k_3 + k_2(k_3 + k_4 - \vartheta')] + [k_1k_3 + k_2(k_3 + k_4 - \vartheta'')]e^{2t\sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K}}}{k_1\left[(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 - \vartheta'') - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 - \vartheta')e^{2t\sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K}}\right]} \quad (33)$$

Dieser Ausdruck wird konstant für $k_1\lambda' + k_2 = 0$ oder für $k_1\lambda'' + k_2 = 0$. Setzt man die Werte von λ' und λ'' ein und rechnet k_5 aus, so findet man in beiden Fällen:

$$k_5 = \frac{1}{k_2}(k_1k_3 + k_2k_3 + k_2k_4).$$

Das stimmt mit Gleichung (32) überein, welche also nicht bloss die notwenige, sondern auch die hinreichende Bedingung für das Auftreten eines konstanten Umwandlungsverhältnisses ist. In diesem Falle stehen die Reaktionen III bis V untereinander (aber nicht mit I und II) in einem konstanten Geschwindigkeitsverhältnis. In der That liefert auch Gleichung (13) dieselbe Bedingung für die Konstanz des Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den Reaktionen III und V, wenn man berücksichtigt, dass $A_3 = \frac{k_1}{k_2}A_2$ ist.

Bei oberflächlicher Betrachtung der Gleichung für $\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt}$ könnte man glauben, dass das Umwandlungsverhältnis auch für $\vartheta' = \vartheta''$ konstant wird. Aber dann wird auch $\lambda' = \lambda''$ und $\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} = \frac{0}{0}$. Die Auswertung dieses Ausdruckes (etwa indem man Zähler und Nenner nach k_5 differenziert) giebt:

$$\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} \frac{k_2\lambda + (k_3 - k_2)(k_1\lambda + k_2)t}{k_1\lambda - \left(k_1 + k_4 + k_4 - \frac{\Sigma k}{2}\right)(k_1\lambda + k_2)t},$$

welcher Ausdruck nur für $k_1\lambda + k_2 = 0$ konstant wird.

§ 85. Führt man die Bedingung $k_5 = \frac{k_1k_3}{k_2} + k_3 + k_4$ in Gleich. (33) ein, so erhält man wegen:

$$\frac{\Sigma k}{2} = \frac{k_1+k_2}{2} + k_3 + k_4 + \frac{k_1 k_3}{2k}, \quad \sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K} = \frac{k_1+k_2}{2} - \frac{k_1 k_3}{2k_2},$$

$$\vartheta' = k_1 + k_2 + k_3 + k_4, \qquad \vartheta'' = k_3 + k_4 + \frac{k_1 k_3}{k_2},$$

$$\lambda' = -\frac{k_3 - k_2}{k_2}, \qquad \lambda'' = -\frac{k_2}{k_1}:$$

$$\frac{d\xi_2}{d\xi_3} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Das Umwandlungsverhältnis ist also dasselbe, als wenn nur die Reaktionen I und II stattfinden würden. Das entspricht dem Umstande, dass die Reaktionen III bis V die Anfangsgeschwindigkeit Null haben.

§ 86. Das experimentell gefundene Umwandlungsverhältnis, welches im folgenden mit α bezeichnet werden soll, ist von der Säurekonzentration unabhängig. Es ist $\alpha = \frac{k_2}{k_1}$. Nun sind aber k_1 und k_2 ihrer Bedeutung nach von der Säurekonzentration abhängig (§ 79). Es können daher die den fingierten Reaktionen I und II entsprechenden wirklichen Reaktionen nicht beliebig gewählt werden.

Die k haben im allgemeinen die Form:

$$k = \frac{k' \varkappa A_9^2}{1 + \varkappa A_9^2} A_7^{n_7} A_8^{n_8} A_9^{n_9} + \frac{k''}{1 + \varkappa A_9^2} A_7^{o_7} A_8^{o_8} A_9^{o_9}.$$

n_7, n_8, n_9, o_7, o_8, o_9 bedeuten die Molekelzahlen der Molekelarten M_7, M_8 und M_9 auf den linken Seiten der wirklichen (nicht der fingierten) Reaktionsgleichungen.

Unabhängigkeit des $\frac{k_1}{k_2}$ von der Säurekonzentration kann daher nur eintreten:

1. wenn bei den den fingierten Reaktionen I und II entsprechenden wirklichen Reaktionen entweder nur die Molekeln M_1 oder nur die Molekeln M_4 aufgebraucht werden, und die linken Seiten der beiden vollständigen Reaktionsgleichungen auch hinsichtlich des Halogenwasserstoffes identisch sind (nur Ersatz von HCl durch $H' + Cl'$ ist nach § 6a zulässig);

2. wenn den fingierten Reaktionen wirkliche Reaktionen entsprechen, bei denen teils M_1, teils M_4 aufgebraucht wird, und wenn ausserdem $A_7^{n_7+2} A_8^{n_8+2} A_9^{n_9+2} = A_7^{o_7} A_8^{o_8} A_9^{o_9} = \cdots$ ist. Ein Beispiel für letzteren Fall ist: $M_1 + HCl \rightarrow M_3$ und $M_4 + 2\,Cl' + HCl \rightarrow M_2 + HCl$.

Auch:

$$M_4 + 2\,Cl' + HCl \rightarrow M_3, \qquad M_1 + HCl \rightarrow M_2 + HCl,$$

$$M_4 + 2Cl' + HCl \rightarrow M_5 + 2Cl' + HCl$$

können neben den beiden ersten Reaktionen stattfinden.

Es ist daher auch im Falle des konstanten Umwandlungsverhältnisses nach § 68 für die den fingierten Reaktionen I und II entsprechenden wirklichen Reaktionen, deren Zahl grösser als zwei sein kann, Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen (mit der dem § 6a entsprechenden Einschränkung) erforderlich.

§ 87. Ausserdem besteht eine Bedingung für die Geschwindigkeitskonstanten der anderen drei fingierten Reaktionen. Ersetzt man nämlich in Gleichung (32) k_2 durch αk_1, so geht sie über in $k_5 = k_3\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) + k_4$. Auch diese Gleichung muss bei wechselnden Säurekonzentrationen richtig bleiben. Hierbei ist zu beachten, dass die k die im vorigen Paragraphen angegebene Form haben, also möglicherweise Summen von zwei Gliedern sein können, und dass in k_3 und k_4 $\varkappa_3$, dagegen in k_5 $\varkappa_2$ auftritt. Es ist erforderlich, dass die in den Summanden von k_3, k_4 und k_5 auftretenden Säurefunktionen identisch sind; dazu gehört insbesondere auch die Gleichheit von $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$. Die Gleichheit der Dissociationskonstanten der Chlorhydrate von α-*i*-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin wird wohl in Wirklichkeit annähernd zutreffen.

Die Gleichung (32) ist also beispielsweise erfüllbar für die Reaktionen

$$M_3 \rightarrow M_2 + HCl,\ M_3 \rightarrow M_1 + HCl,\ M_2 \rightarrow M_1,$$

zu welchen noch etwa hinzutreten können

$$M_6 + 2M_9 \rightarrow M_2 + HCl,\ M_6 + 2M_9 \rightarrow M_5 + 2M_9 + HCl \text{ u. s. w.}$$

Dagegen können nicht neben den vorerwähnten die Reaktionen $M_3 + HCl \rightarrow M_2 + 2HCl$ oder $M_6 \rightarrow M_5 + HCl$ stattfinden. Es ist also (unter Berücksichtigung der aus § 6*a* folgenden Einschränkung) Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen der Reaktionen III bis V hinsichtlich des Chlorwasserstoffs nötig.

§ 88. Es ist schliesslich von Interesse, zu untersuchen, ob einzelne der fünf fingierten Reaktionen wegbleiben können, ohne dass das konstante Umwandlungsverhältnis unmöglich wird.

Dass $k_3 = k_4 = k_5 = 0$ mit dem konstanten Umwandlungsverhältnisse, beziehungsweise mit Gleichung (32) verträglich ist, ist bereits erwähnt worden.

k_1 kann nicht Null werden, da sonst α-*i*-Cinchonin überhaupt nicht gebildet würde.

k_2 kann ebenfalls nicht Null werden, denn in diesem Falle müsste

nach Gleichung (32) auch $k_3 = 0$ sein. Dann wäre aber die Bildung von *α-i*-Cinchonin unmöglich.

Die Reaktionen I und II, also die Bildung von Hydrochlorcinchonin durch direkte Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cinchonin und die direkte Umlagerung des Cinchonins in *α-i*-Cinchonin sind also für das Zustandekommen des konstanten Umwandlungsverhältnisses unentbehrlich.

Dagegen kann k_3 Null werden; dann ist $k_5 = k_4$. Wenn also $k_3 = 0$ ist, so müssen die Reaktionen IV und V entweder beide stattfinden oder beide ausbleiben.

Für $k_4 = 0$ wird $k_2 k_5 = (k_1 + k_2) k_3$; es müssen also in diesem Falle die Reaktionen III und V beide stattfinden oder beide ausbleiben.

$k_5 = 0$ ist nicht möglich, wenn nicht gleichzeitig $k_3 = k_4 = 0$ ist. Die k sind ja wesentlich positive Grössen. (Von katalytischen Verzögerungen in homogener Lösung ist bei der Betrachtung der Cinchoninumlagerung abgesehen worden.)

Neben den Reaktionen I und II können daher nur die Reaktionen III, IV und V oder IV und V (die beiden Gegenreaktionen) oder III und V oder gar keine andere stattfinden. Insbesondere kann die Reaktion III, welche der Annahme entspricht, dass das Hydrochlorcinchonin bei der Bildung von *α-i*-Cinchonin aus Cinchonin als Zwischenprodukt auftritt, nur stattfinden, wenn gleichzeitig direkte Umlagerung von Cinchonin in *α-i*-Cinchonin und umgekehrt stattfindet.

§ 89. Als Schlussresultat ergiebt sich, dass für das konstante Umwandlungsverhältnis die direkte Bildung von Hydrochlorcinchonin und *α-i*-Cinchonin aus Cinchonin notwendig und massgebend sind. Daneben können allerdings noch die beiden Gegenreaktionen und die Umwandlung von Hydrochlorcinchonin in *α-i*-Cinchonin stattfinden, aber nur, wenn deren Geschwindigkeitskoëffizienten in bestimmten, von der Natur des Halogens abhängigen Zahlenbeziehungen stehen. Warum diese Koëffizienten unter den unzähligen möglichen Werten gerade diese bestimmten, zum konstanten Umwandlungsverhältnisse führenden annehmen, bedarf einer besonderen Erklärung, wenn man das Stattfinden dieser accessorischen Reaktionen überhaupt annehmen will. Es ist daher das natürlichste, anzunehmen, dass nur die für das konstante Umwandlungsverhältnis notwendigen zwei Reaktionen stattfinden. Diese Annahme entspricht dem in der Naturforschung herrschenden Grundsatze, die einfachste Darstellung der Erscheinungen vorzuziehen, solange nicht die Thatsachen zwingen, sie aufzugeben. Demgemäss können die Schlüsse,

die ich in der früher erwähnten Abhandlung über die Cinchoninumlagerung gezogen habe, bis auf weiteres vollinhaltlich aufrecht erhalten werden.

VII. Reaktionsgeschwindigkeit bei veränderlichem Volum.

§ 90. Soviel mir bekannt, hat man bisher die Reaktionsgeschwindigkeiten lediglich bei konstantem Volum betrachtet.

Bei Reaktionen in flüssigen und festen Phasen kann man das Volum in allen Fällen als konstant ansehen, da die durch Reaktionen hervorgebrachten Volumänderungen unbedeutend sind.

Dagegen sind bei isothermen Gasreaktionen bedeutende Volumänderungen möglich. Nichtsdestoweniger sind auch bei Gasen die Reaktionsgeschwindigkeiten nur bei konstantem Volum betrachtet worden, entsprechend dem Umstande, dass diesbezügliche Versuche meist im geschlossenen Gefässe ausgeführt werden. Die in der Natur und in der Technik vorkommenden Gasreaktionen erfolgen dagegen in der Regel nicht bei konstantem Volum, sondern bei annähernd konstantem Drucke; auch sind einzelne experimentelle Untersuchungen bei veränderlichem Volum ausgeführt worden. Es ist daher die Aufstellung der Gesetze für den Reaktionsablauf in Systemen von veränderlichem Volum von Interesse.

§ 91. Auf das chemische Gleichgewicht hat selbstverständlich nur das Endvolum Einfluss, aber nicht die während der Einstellung des Gleichgewichtes auftretenden Volumänderungen. Dagegen wird der Reaktionsablauf im allgemeinen durch Volumänderungen beeinflusst.

§ 92. Bei veränderlichem Volum kann die Änderung der Konzentration in der Zeiteinheit nicht als Mass der Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet werden. Denn die Konzentrationsänderung rührt nur zum Teil von der Änderung der Menge des betrachteten Stoffes infolge der Reaktionen, zum Teil aber von der Volumänderung her; in einem Systeme von veränderlichem Volum treten Konzentrationsänderungen auch dann auf, wenn überhaupt keine Reaktion stattfindet.

Als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher im allgemeinen die Änderung der Menge des betrachteten Stoffes in der Zeiteinheit in einer gegebenen Masse des reagierenden Systems zu betrachten. Nur bei konstantem Volum stellt die Raumeinheit zugleich eine gegebene unveränderliche Masse vor; in diesem speziellen Falle ist es gleichgültig, ob man die Reaktionsgeschwindigkeiten als Mengenänderungen in einer gegebenen Masse oder in einem gegebenen Volum (der Volumeinheit) definiert.

§ 93. Die Grundformel der chemischen Kinetik:

$$\frac{dx}{dt} = k(A_1 - \xi_1)^{n_1}(A_2 - \xi_2)^{n_2} \ldots,$$

in welcher die Buchstaben wieder dieselbe Bedeutung haben wie in § 6, bezieht sich auf konstantes Volum, wie aus ihrer molekular-kinetischen Begründung unmittelbar hervorgeht.

Es sei μ die zur Zeit t im ganzen Systeme umgesetzte Menge in g-Molekeln, wobei wieder die auf einer Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe wie eine Molekel gerechnet werden sollen, und V das Volum des Systems.

Dann ist $\frac{d\mu}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Änderung von μ in den Zeitteilchen dt ist nun proportional der Zeit, der in der Volumeinheit in der Zeiteinheit eintretenden Umsetzung und dem Volum. Also $d\mu = \frac{dx}{dt} \cdot V dt$. Die Volumänderung dV tritt in die Formel nicht ein.

Anders geschrieben: $\frac{1}{V} \cdot \frac{d\mu}{dt} = \frac{dx}{dt}$.

Bei Ableitung dieser Formel ist konstantes Volum nicht vorausgesetzt; sie gilt also allgemein. Da $\mu = Vx$, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\frac{\mu}{V}}{dt}.$$

Daraus ist unmittelbar ersichtlich, dass in $\frac{dx}{dt}$ das Volum als konstant zu betrachten ist.

§ 94. Bezeichnet man die im reagierenden Systeme zur Zeit t enthaltene Menge des Stoffes M_1 mit μ_1, die des Stoffes M_2 mit μ_2 u. s. w., so ist:

$$A_1 - \xi_1 = \frac{\mu_1}{V}, \quad A_2 - \xi_2 = \frac{\mu_2}{V} \text{ u. s. w.}$$

Daher nimmt die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit die Form an:

$$\frac{d\mu}{dt} = V\frac{dx}{dt} = \frac{k\mu_1^{n_1}\mu_2^{n_2}\ldots}{V^{n_1+n_2+\ldots-1}}. \tag{34}$$

Diese Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt ganz allgemein. Bei veränderlichem Volum ist das Volum als Funktion der jeweiligen Zusammensetzung des Systems oder als Funktion der Zeit einzusetzen. Bei veränderlicher Temperatur ist auch k als Funktion der Temperatur und letztere als Funktion der Zeit einzuführen.

Man kann die Gleichung (34) selbstverständlich auch bei konstantem Volum benützen; das ist in der That in einem einfachen speziellen Falle (bei der Esterbildung) bereits durch van't Hoff[1]) geschehen.

Die Geschwindigkeitskonstante ist von der Masse des reagierenden Systems unabhängig, wie aus Gleichung (34) unmittelbar hervorgeht.

§ 95. Bei monomolekularen Reaktionen ($n_1 = 1$, $n_2 = \ldots = 0$) fällt das Volum aus der Gleichung (34) heraus. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also unabhängig von beliebigen während der Reaktion stattfindenden Volumänderungen. Das entspricht dem bekannten Satze, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dieselbe ist, wenn die Reaktion bei verschiedenen, aber während der Reaktionsdauer konstanten Volumen vorgenommen wird.

§ 96. Einen speziellen Fall der Reaktionen bei veränderlichem Volum bilden die Gasreaktionen bei konstantem Drucke. Unter Voraussetzung der idealen Gasgesetze lässt sich die Gleichung (34) in folgender Weise umformen.

Das Volum einer g-Molekel ist in diesem Falle gegeben durch $\frac{RT}{p}$, wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, p den (konstanten) Druck bedeutet.

Es sei N die Zahl der beim Umsatze der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen verschwindenden g-Molekel, N_1 die Zahl der entstehenden g-Molekel.

Beim Umsatze der in der Reaktionsgleichung stehenden Quantitäten ($\mu = 1$) vermehrt sich also das Volum um $(N_1 - N)\frac{RT}{p}$, beim Umsatze μ um $(N_1 - N)\frac{RT}{p}\mu$. Ist das Anfangsvolum (für $t = 0$, $\mu = 0$) V_0, so ist das Volum zur Zeit t gegeben durch:

$$V = V_0 + (N_1 - N)\frac{RT}{p}\mu. \tag{35}$$

Drückt man $N_1 - N$ durch die in der Reaktionsgleichung auftretenden Koëffizienten aus, so erhält man:

$$N_1 - N = \alpha_1 + \alpha_2 + \cdots - (n_1 + n_2 + \cdots).$$

Die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen bei konstantem Drucke wird daher:

$$\frac{d\mu}{dt} = \frac{k\mu_1^{n_1}\mu_2^{n_2}\ldots}{\left[V_0 + (N_1 - N)\frac{RT}{p}\mu\right]^{n_1+n_2+\ldots-1}}. \tag{36}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 671 (1877).

§ 97. Aus Gleichung (35) folgt, dass für $N_1 = N$ $V = V_0$ ist. Verlaufen Gasreaktionen ohne Änderung der Molekelzahl, so ist bei konstantem Drucke auch das Volum konstant.

Der Verlauf der Gasreaktionen bei konstantem Drucke unterscheidet sich daher von dem Verlaufe bei konstantem Volum nur, wenn die Reaktionen mit Anderung der Molekelzahl verlaufen und ausserdem nicht monomolekular sind (§ 95). Nur in diesem Falle ist daher bei konstantem Drucke die Anwendung der Gleichung (36) notwendig. Bei monomolekularen Reaktionen und bei Reaktionen ohne Änderung der Molekelzahl kann auch bei konstantem Drucke der Reaktionsablauf nach der für konstantes Volum gültigen Formel berechnet werden.

§ 98. Eine Reaktion, deren Verlauf bei konstantem Drucke nach Gleichung (36) berechnet werden muss, ist die Vereinigung des Knallgases zu Wasserdampf. Findet die Reaktion nach der Gleichung $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ statt, so ist $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, $a_3 = 2$, wenn die Indizes 1, 2, 3 sich der Reihe nach auf H_2, O_2 und H_2O beziehen. Dann geht Gleichung (36) über in:

$$\frac{d\mu}{dt} = \frac{k\mu_1^2\mu_2}{\left(V_0 - \frac{RT}{p_i}\mu\right)^2} = \frac{k(M_1 - 2\mu)^2(M_2 - \mu)}{\left(V_0 - \frac{RT}{p}\mu\right)^2}, \tag{37}$$

wenn M_1 die Anfangsmenge des Wasserstoffs, M_2 die Anfangsmenge des Sauerstoffs (in Grammmolekeln) bedeutet. V_0 ist $\frac{RT}{p}(M_1 + M_2)$.

Sind Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalenten Mengen vorhanden ($M_1 = 2M_2$), so wird $V_0 = \frac{3RTM_2}{p}$ und:

$$\left(\frac{d\mu}{dt}\right)_p = \frac{4kp^2}{R^2T^2} \cdot \frac{(M_2 - \mu)^3}{(3M_2 - \mu)^2}.$$

Durch Integration erhält man, wenn man gleichzeitig die umgesetzte Menge in Bruchteilen der Anfangsmenge $\left(x = \frac{\mu}{M_2}\right)$ einführt:

$$\frac{4kp^2}{R^2T^2} = \frac{1}{t}\left\{\frac{8x - 6x^2}{(1-x)^2} - \text{lognat}\,(1-x)\right\}. \tag{38}$$

Dagegen hat man bei konstantem Volum und äquivalenten Mengen, wenn der Anfangsdruck p_0 ist:

$$\left(\frac{d\mu}{dt}\right)_V = \frac{4k(M_2 - \mu)^3}{V_0^2} = \frac{4kp_0^2(M_2 - \mu)^3}{9R^2T^2M_2^2}.$$

Daraus folgt durch Integration:

$$\frac{4kp_0^2}{R^2T^2} = \frac{1}{t} \cdot \frac{9x - 4{\cdot}5x^2}{(1-x)^2}.$$

Aus den Geschwindigkeitsgleichungen sieht man, das die Reaktion bei konstantem Volum langsamer verläuft als bei konstantem Drucke. Für $t=0$ sind die Ausdrücke identisch. Dann aber bleibt bei konstantem Volum der Nenner unverändert, während er bei konstantem Drucke fortwährend sinkt. Das entspricht dem Umstande, dass bei konstantem Volum der Druck fortwährend sinkt.

Der Unterschied zwischen beiden Formeln wird um so grösser, je weiter die Reaktion fortschreitet. Bei kleinen Umsetzungen bleiben die Unterschiede klein.

§ 99. Ausgedehnte Versuchsreihen über die Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung bei konstantem Drucke sind in einer schönen Arbeit von Bodenstein[1]) enthalten. Bodenstein hat seine Versuche so berechnet, wie wenn sie bei konstantem Volum verlaufen wären; die Konstanz der Geschwindigkeitskoëffizienten war nicht besonders befriedigend, was Bodenstein dem bei dieser Reaktion bekanntlich besonders grossen Einflusse der Störungen zuschrieb. Indes zeigt eine von mir vorgenommene teilweise Neuberechnung der Konstanten, dass die unbefriedigende Konstanz zum Teil der prinzipiell unrichtigen Berechnung Bodensteins zur Last fällt. Es sei jedoch gleich hervorgehoben, dass die wesentlichen Resultate der Bodensteinschen Arbeit hierdurch nicht berührt werden.

Dass die Versuche mit erheblichen Störungen behaftet sind, hebt Bodenstein mit Recht hervor; das geht direkt aus den Versuchszahlen hervor. Die umgesetzte Menge wurde z. B. in derselben Versuchsreihe (Tabelle 2, Rohr I) zur Zeit 50·19 mit 0·160, dagegen zur Zeit 61·62 nur mit 0·120 gefunden.

§ 100. Erheblich bessere Konstanten als die Bodensteinsche Berechnung giebt die Formel 37, beziehungsweise 38 bei den Versuchen mit Rohr II und äquivalenten Mengen. Ich stelle im folgenden die von Bodenstein und von mir berechneten Konstanten zusammen.

Versuchsreihe Tabelle I, Rohr II (482°).

Zeit	20·8	34·0	48·4	62·9	79·3	96·0
k nach Bodenstein	0·339	0·288	0·262	0·261	0·244	0·264
$\frac{4kp^3}{R^3T^3}$ nach Formel (38)	0·0418	0·0351	0·0316	0·0312	0·0288	0·0306

Bei dieser Versuchsreihe stimmen beide Formeln ungefähr gleich schlecht; bei der ersten Beobachtung stimmt sogar Formel (38) schlechter.

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 665 (1899). Die von mir berechneten Versuche befinden sich auf Seite 681, 682, 692, 694 und 696.

Indes ist diese Versuchsreihe zur Prüfung des Unterschiedes der beiden Formeln wenig geeignet, da der grösste erzielte Umsatz nur 23·64 % betrug.

Versuchsreihe Tabelle 2, Rohr II (509°).

Zeit	8·82	19·01	31·81	46·87	63·40	77·10	100·17
k nach Bodenstein	1·06	1·18	1·23	1·27	1·48	1·25	1·36
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	0·118	0·126	0·126	0·125	0·139	0·117	0·122

Der höchste Umsatz betrug 52·8 %. Hier zeigt sich Formel (38) entschieden überlegen. Sieht man von der offenbar mit einem Fehler behafteten Beobachtung für $t = 63{\cdot}40$ ab, so stimmen die Konstanten recht gut, während sie nach der Bodensteinschen Berechnung erheblich schlechter stimmen und einen ausgesprochen aufsteigenden Gang zeigen.

Versuchsreihe Tabelle 4 A, Rohr II (572°).

Zeit	0·99	1·60	5·16	14·70	22·82	26·09	30·50
k nach Bodenstein	10·6[1])	9·5	11·9	14·9	21·9	17·1	16·3
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	1·04	0·91	1·02	1·13	1·48	1·18	1·10

Versuchsreihe Tabelle 10, Rohr II (600°).

Zeit	0·716	1·38	2·41	2·95	3·82	5·47
k nach Bodenstein	17·0	16·7	16·2	16·7	18·6	18·8
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	1·52	1·54	1·34	1·38	1·49	1·44

Versuchsreihe Tabelle 6, Rohr II (638°).

Zeit	0·39	0·55	0·84	1·08	1·49	1·72	1·73
k nach Bodenstein	59·9	65·9	60·7	65·0	61·9	68·0	63·3
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	4·89	5·30	4·79	5·02	4·63	4·98	4·53

Versuchsreihe Tabelle 7, Rohr II (652°).

Zeit	0·227	0·346	0·447	0·703	1·97	2·67
k nach Bodenstein	87·3	71·7	77·1	77·0	67·5	94·8
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	6·86	5·60	5·89	5·70	4·53	5·89

Versuchsreihe Tabelle 8, Rohr II (670°).

Zeit	0·197	0·449	0·715	1·134	1·490	2·398
k nach Bodenstein	101·0	77·9	80·2	90·2	90·8	95·7
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	8·17	6·04	5·99	6·36	6·33	6·12

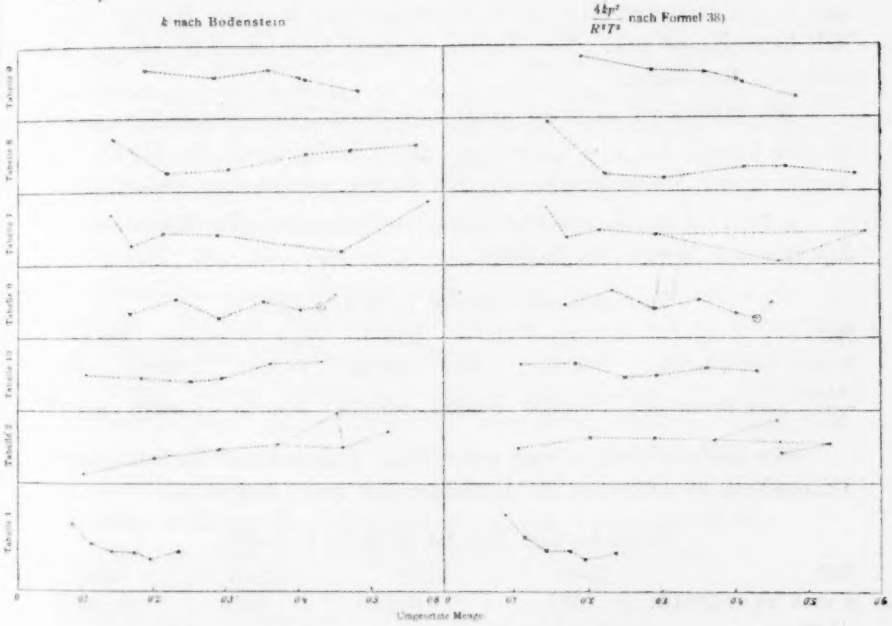
[1]) In der Abhandlung steht irrtümlich 14·2.

Versuchsreihe Tabelle 9, Rohr II (689°).

Zeit	0·178	0·336	0·479	0·623	0·651	1·009
k nach Bodenstein	168	163	168	163	161	154
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	12·7	11·7	11·7	11·1	10·9	9·93

Da die Mittelwerte der Konstanten und die mittleren Fehler der einzelnen Werte durch die erheblichen zufälligen Versuchsfehler stark beeinflusst werden, ist die graphische Darstellung der Resultate das geeignetste Mittel zur Prüfung, ob die Berechnung nach Bodenstein oder nach Formel (38) bessere Resultate giebt.

In der beigesetzten Darstellung sind als Abscissen die umgesetzten Mengen gewählt, um einen für alle Versuchsreihen einheitlichen Massstab zu haben. (Es sei hierbei auf eine in Tabelle 6 auftretende Störung aufmerksam gemacht. Der vorletzte eingerahmte Punkt ist zeitlich der letzte. Der gefundene Umsatz war zur Zeit 1·72 0·452, zur Zeit 1·73 0·433.)



Als Ordinaten sind die berechneten Konstanten in willkürlichen, für jede Versuchsreihe und Berechnung verschiedenen Massstäben aufgetragen, um ein übersichtliches Bild zu bekommen.

Die Kurven sollen der Abscissenaxe parallele Gerade sein. Dagegen verstossen zunächst bei beiden Berechnungen Tabelle 1 und je der

erste Wert in Tabelle 7 und 8. Es handelt sich da durchwegs um geringe Umsätze, also um Bedingungen, wo ein erheblicher Unterschied zwischen den beiden Berechnungen nicht auftreten kann.

Ferner zeigen beide der Tabelle 9 entsprechenden Kurven einen absteigenden Gang, und zwar die der Gleichung (38) entsprechende Kurve stärker als die Bodensteinsche. Diese Versuchsreihe ist bei einer Temperatur ausgeführt, die nur 10 bis 20° unter der Explosionstemperatur liegt. Unter diesen Umständen ist ein abnormer Reaktionsverlauf nicht unwahrscheinlich.

Die Kurven der Tabellen 2, 10, 6, 7 und 8 (die beiden letzteren mit Hinweglassung der ersten Beobachtung) zeigen deutlich die Überlegenheit der Formel (38). Denn die Kurven nach Bodenstein haben unverkennbar einen aufsteigenden Gang (insbesondere bei Tabelle 2 und 8), welcher bei der Berechnung nach Formel (38) verschwindet. Die nach dieser Formel berechneten Konstanten fallen bei Tabelle 10, 2, 7 und 8 (bei letzteren drei nach Hinweglassung je eines Wertes) ziemlich befriedigend aus. Nur Tabelle 6 giebt auch nach Gleichung (38) schlechte Konstanten.

Die Tabelle 4A ist in die graphische Darstellung nicht aufgenommen, da der Umsatz bis 71·4% anstieg. Die Überlegenheit der Formel (38) ist bei dieser Versuchsreihe aus den Zahlen unmittelbar ersichtlich.

§ 101. Ähnlich gestaltet sich die Sache bei den Versuchen mit äquivalenten Mengen im Rohre I.

Versuchsreihe Tabelle 1, Rohr I (482°).

Zeit	41·3	67·1	95·7	124·3	156·5	189·5
k nach Bodenstein	0·0530	0·0557	0·0543	0·0651	0·0636	0·0829
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	0·00666	0·00696	0·00676	0·00798	0·00776	0·01005

Der höchste Umsatz war nur 17%. Daher kann ein erheblicher Unterschied zwischen beiden Berechnungen nicht auftreten.

Versuchsreihe Tabelle 2, Rohr I (509°).

Zeit	17·39	37·19	121·70	192·00
k nach Bodenstein	0·257	0·216	0·250	0·398
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	0·0310	0·0243	0·0288	0·0374

Ich habe aus dieser ziemlich unregelmässig verlaufenen Versuchsreihe nur wenige Werte berechnet. Sie genügen, um zu zeigen, dass die Schwankungen der Konstanten durch die Berechnung nach Formel (38) vermindert werden.

Versuchsreihe Tabelle 6, Rohr I (638°).

Zeit	0·77	1·08	1·67	2·15	2·98	3·47	3·48
k nach Bodenstein	31·1	33·0	35·4	51·5	43·9	39·6	38·4
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	2·57	2·70	2·78	3·79	3·17	2·83	2·76

Auch hier giebt Formel (38) konstantere Werte. Unregelmässiger verläuft die folgende Versuchsreihe:

Versuchsreihe Tabelle 4A, Rohr I (572°).

Zeit	1·96	5·45	14·93	22·72	42·35	47·82	58·81
k nach Bodenstein	2·83	2·27	2·48	2·07	2·42	2·15	4·09[1]
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (38)	0·280	0·222	0·226	0·186	0·200	0·177	0·304

Es ist unverkennbar, dass die Versuche im Rohre I grösseren Störungen unterworfen waren als im Rohre II. Rohr I war ein weites U-Rohr, Rohr II ein enges Schlangenrohr. Es liegt daher nahe, zu vermuten, dass die Unregelmässigkeiten der Versuche zum grossen Teile durch unvollständige Ableitung der Reaktionswärme und durch Strömungen in der Röhre hervorgerufen werden. Letztere mischen Teile des Gases, in denen die Reaktion bereits weiter fortgeschritten ist, mit solchen, in denen der Umsatz erst einen geringen Betrag erreicht hat, und bewirken daher eine Abweichung von der bei der Rechnung gemachten Voraussetzung, dass die auftretenden Konzentrationsänderungen nur durch die Reaktion hervorgerufen werden.

Beide Störungen müssen im Rohre I wirksamer sein als im Rohre II.

§ 102. Bei den Versuchen mit nicht äquivalenten Mengen giebt die Formel (37) keine besseren Resultate als die Bodensteinsche Berechnung. Die von Bodenstein berechneten Konstanten dieser Versuche zeigen meistens einen deutlichen Gang, indem sie mit steigender Zeit fallen. Dieser Gang wird noch ausgesprochener bei Anwendung der Formel (37). Es ist kaum zu bezweifeln, dass bei diesen Versuchen besondere Störungen mitwirkten, welche bei den Versuchen mit äquivalenten Mengen keine Rolle spielten. Bodenstein hebt selbst verschiedene auffällige Erscheinungen bei diesen Versuchen hervor[2]).

Für das Gemisch $4H_2 + O_2$ ergiebt sich die Formel:

$$\frac{4kp^2}{R^2T^2} = \frac{1}{t}\left\{-\frac{4{\cdot}5x}{2-x} + 34{\cdot}538775\log\left(1-\frac{x}{2}\right) - 36{\cdot}84136\log(1-x)\right\} \quad (39)$$

für $2H_2 + 2O_2$:

$$\frac{4kp^2}{R^2T^2} = \frac{1}{t}\left\{-\frac{9x}{1-x} + 6{\cdot}907755\log(1-x) - 9{\cdot}21034\log\left(1-\frac{x}{2}\right)\right. \quad (40)$$

[1]) In der Abhandlung steht irrtümlich 3·24.

[2]) A. a. O. S. 683.

Im folgenden sind die nach diesen Formeln berechneten Konstanten mit den von Bodenstein berechneten zusammengestellt.

Tabelle 4B, Rohr I.

Zeit	1·82	1·82	2·79	3·75	4·74	5·37	7·37
k nach Bodenstein	3·38	2·85	3·21	2·45	2·47	1·99	1·65
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (39)	0·337	0·282	0·311	0·242	0·242	0·198	0·161

Tabelle 4B, Rohr II.

Zeit	1·14	1·14	1·76	2·37	2·99	3·38	4·77	6·06	12·50
k nach Bodenstein	15·7	15·9	15·6	15·6	14·2	14·3	12·7	12·0	12·0
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (40)	1·52	1·53	1·47	1·45	1·30	1·30	1·13	1·05	0·98

Tabelle 4C, Rohr I.

Zeit	1·06	1·30	7·23
k nach Bodenstein	3·16	2·44	1·50
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (40)	0·299	0·243	0·147

Tabelle 4C, Rohr II.

Zeit	0·43	0·44	0·53	0·67	0·85	1·02	1·30	1·56	1·92	2·13	3·05
k nach Bodenstein:											
	28·0	28·5	26·6	27·0	26·9	27·1	25·1	25·4	24·4	25·9	25·8
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel (39):											
	2·73	2·78	2·56	2·55	2·56	2·55	2·35	2·34	2·23	2·33	2·18

§ 103. Im ganzen glaube ich sagen zu können, dass die Neuberechnung den Wert der Versuche Bodensteins mit Rohr II nur noch deutlicher hervortreten lässt, und dass sie, indem sie einen Unterschied zwischen den Röhren I und II erkennen lässt, zur Aufklärung der Störungen einen Beitrag liefert.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine allgemeine Form der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten in homogenen Systemen bei konstantem Volum entwickelt, welche alle Arten von Reaktionen (Nebenwirkungen, Gegenwirkungen, Folgewirkungen, katalytische Wirkungen) umfasst.

2. Mit Hilfe dieser allgemeinen Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten wird untersucht, wie die Reaktionsgleichungen beschaffen sein, und welche Bedingungen ausserdem erfüllt sein müssen, damit

α. die Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reaktionen in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen:

β. die Konzentration eines Stoffes unverändert bleibt, welcher durch nebeneinander verlaufende Reaktionen teils gebildet, teils verbraucht wird;

γ. die Mengenänderungen zweier Stoffe in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen. Hiervon wird auf das konstante Umwandlungsverhältnis bei der Cinchoninumlagerung (Skraup) Anwendung gemacht.

3. Es wird gezeigt, wie die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei wechselndem Volum und insbesondere bei Gasen unter konstantem Drucke aufzustellen sind. Die erhaltenen Formeln werden zur Berechnung der Versuche von Bodenstein über die Bildung von Wasserdampf aus Knallgas verwendet.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Physikalisch-chemische Studien am Zinn.

Dritte Mitteilung.

Von

Ernst Cohen.

(Mit einer Figur im Text.)

1. Auf der 65. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, welche 1893 in Nürnberg stattfand, teilte H. Stockmeier[1]) mit, dass das Dach der Post in Rothenburg a. T., welches aus gegossenen Zinnplatten besteht, an manchen Stellen korrodiert war (von der Zinnpest affiziert worden war[2])).

Mit Rücksicht auf die ihm aus der älteren Litteratur bekannt gewordenen Thatsachen schrieb er diese Erscheinung der tiefen Temperatur zu, welche in Rothenburg geherrscht hatte.

Nun teilte Stockmeier aber ebenfalls mit, dass das Dach des neben dem Postgebäude liegenden Rathauses, das den nämlichen Witterungsverhältnissen ausgesetzt gewesen war als das Postgebäude, und welches mit gewalzten Zinnplatten bedeckt war, vollkommen intakt geblieben war.

Zur Erklärung zog Stockmeier eine Untersuchung Lewalds heran, welcher den Zerfall des Zinns bei niederer Temperatur, wie es von Fritzsche in Petersburg beschrieben war, der Form (Blockform) und der Herstellungsart des Zinns zuschreibt und nicht, wie er ausdrücklich betont, der speziellen physikalischen Eigenschaften der Materie.

Lewald sagt: „Es ist nun nicht richtig zu sagen: Zinn hat die Eigenschaft, bei ca. — 35° seine Struktur zu ändern und zu zerfallen, sondern bloss Zinn, welches in Blockform gegossen, zeigt dieses Verhalten."

Er glaubt, dass die Zinnkrystalle bei der Abkühlung des gegossenen Zinns in Spannung geraten. „Es muss daher einen Temperaturgrad geben, bei dem die Spannung der Krystalle einen solchen Grad erreicht, dass sie zum Zerfallen der Blöcke führt."

Um darzuthun, dass nur gegossenes, nicht aber gewalztes Zinn den Zerfall zeigt, sagt er: „Wer sich davon überzeugen will, der giesse sich

[1]) Verhandl. der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. 65. Versammlung zu Nürnberg (11.—15. Sept. 1893). Seite 97.

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 620 (1899).

eine Zinnstange von ca. einem Quadratzoll Querschnitt, lasse dieselbe einmal durch ein Vorkaliber eines Rundeisenwalzwerkes gehen, schneide sich ein beliebiges Stück ab, setze dasselbe einer Kälte von -40^0 und darüber aus, und das Zinn wird nicht zerfallen.

2. Nun hatten die früher beschriebenen Versuche[1]) ergeben, dass nicht nur Zinn in Blockform, sondern auch in Pulverform die Umwandlung in die graue Modifikation zeigt.

Wenn es sich um Zinnfeilicht handelt, kann man gewiss nicht mehr von dem Vorhandensein von Spannungen in der Metallmasse reden, wie Lewald sich solche vorzustellen schien. Ausserdem aber zerfällt das Feilicht bei der Umwandlung in die graue Modifikation zu einem solch feinen Staub, dass unter diesen Verhältnissen noch weniger Grund für das Bestehen der erwähnten Spannungen besteht.

Die Thatsache, dass das graue Zinn nach der Umwandlung in die weisse Modifikation sich jedesmal wieder in die graue zurückführen lässt, steht ebenfalls in völligem Widerspruch zu Lewalds Auffassung und beweist, dass die „Korrosion" des Zinns eine Eigenschaft der Materie und nicht, wie Lewald meint, eine Folge der Art der Herstellung (giessen, walzen) ist.

3. Die von Stockmeier für das verschiedene Verhalten der Zinnbedachungen der beiden Rothenburger Gebäude gegebene Erklärung ist somit nicht zutreffend im Lichte unserer Untersuchungen, und man durfte deshalb erwarten, dass auch das Zinn des Rathausturmes, welches mit gewalzten Zinnplatten bedeckt war, im Laufe der Zeit korrodiert werden würde, wenn die Verhältnisse dazu günstig wären.

Dass diese Auffassung richtig ist, kann folgende Mitteilung beweisen, welche Herr Stockmeier mir freundlichst zukommen liess: . . . . . „Ich selbst habe ja gelegentlich der Naturforscherversammlung in Nürnberg, bei welcher ich über die eigentümlichen Erscheinungen der Veränderungen der Zinnbedachung des Postturmes in Rothenburg vortrug, gefühlt, dass die Thatsache, wonach die Zinnbedachung des Postturmes zerstört war, die dies benachbarten Rathausturmes aber intakt blieb, durch die damals eben noch als richtig anerkannten Lewaldschen Beobachtungen sehr gesucht erklärt werden musste. Allein eine andere Erklärungsweise stand damals nicht zur Verfügung.

Nachdem sich nunmehr gezeigt hat, dass auch an der Bedachung des Rathausturmes in Rothenburg an einer Stelle die

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 619 (1899); **33**, 57 (1900).

Bildung der grauen Modifikation des Zinns auftritt, ohne dass unterdessen eine so tiefe Temperatur wie im Jahre 1893 geherrscht hätte, kann man wohl der Annahme huldigen, dass durch Verwehen kleiner Teilchen des grauen Zinns vom benachbarten Postturme auf die Bedachung des Rathausturmes die Erscheinung vor sich ging."

Es hat somit „Infektion" stattgefunden.

4. Auch über den Einfluss, welchen Erschütterungen auf die Umwandlung des weissen Zinns in das graue ausüben können, habe ich Versuche angestellt. Dieselben haben vorläufig ein negatives Resultat gehabt. Wenn ich hier über das Verfahren einige Mitteilungen mache, so ist es, um andere dazu anzuregen, die Versuche unter günstigeren Verhältnissen zu wiederholen.

Erdmann[1]) und Hjelt[2]) haben die „Zinnpest" an Orgelpfeifen beobachtet. Erdmann glaubt, den Grund zur Korrosion in den Erschütterungen zu finden, welche die Pfeifen erleiden. Wiewohl wir jetzt wissen, dass Erschütterungen für sich die Umwandlung nicht herbeiführen können (oberhalb 20° ist solches ja nicht möglich), so schien es mir doch der Mühe wert zu untersuchen, ob mechanische Wirkungen die Umwandlung nicht erleichtern, wenn das Zinn sich unterhalb der Umwandlungstemperatur befindet.

Es ist ja eine bekannte Thatsache, dass Schlag oder Stoss ein metastabiles Gleichgewicht stören kann.

Man denke nur an das Auskrystallisieren übersättiger Lösungen und unterkühlter Substanzen[3]), sowie an die spontane Gasausscheidung aus übersättigten Gaslösungen. Auf dem Gebiete der Explosivstoffe haben die Untersuchungen von Abel, Nobel, Champion, Pellat, Berthelot Thomson, Springmühl u. a. Thatsachen an das Licht gebracht, welche an diese Erscheinungen erinnern.

Wellenbewegungen und andere periodische Erschütterungen können zu Explosionen Anlass geben, selbst wenn ihre Intensität eine geringe ist.

Jodstickstoff explodiert nicht auf einer schwingenden Platte oder Saite von tiefem Ton, wohl aber, wenn die Platte oder Saite einen hohen Ton giebt.

---

[1]) Journal für prakt. Chemie **52**, 428 (1851).

[2]) Öfversigt of Finska Vetensk. Soc. Förhandl. **32**.

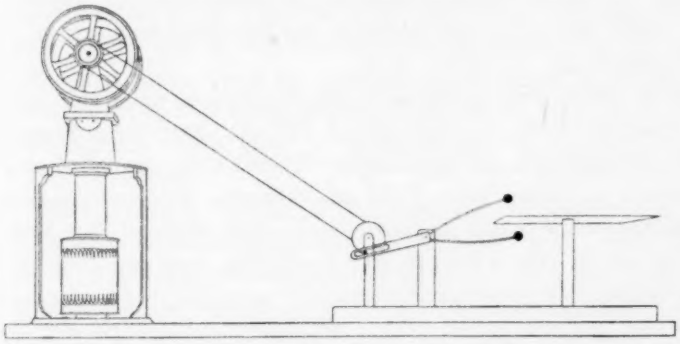
[3]) Siehe u. a. O. Lehmann. Molekularphysik I, 189 (1888). Im Salol tritt nach Ostwalds Beobachtungen die Erstarrung nicht ein bei heftiger Bewegung. Siehe auch Lothar Meyer, Dynamik der Atome 1883, 397.

An der Stelle, wo Lothar Meyer das Einleiten von Explosionen durch die Explosion anderer Stoffe bespricht, sagt er: „Wahrscheinlich hängen diese Unterschiede von dem Rhythmus der durch die Explosionen erzeugten Erschütterungen in der Art ab, dass nur durch Schwingungen von bestimmter Wellenlänge die Atome in Mitschwingungen versetzt, dadurch aus ihren labilen Gleichgewichtslagen weiter als gewöhnlich hinausgeführt werden und dann in stabile Lagen übergehen."

Wenn schon diese Darstellungsweise ziemlich unbestimmt ist, so schien es mir, wie oben gesagt, der Mühe wert (in Hinsicht auf die an Orgelpfeifen gemachten Beobachtungen), das weisse Zinn unterhalb der Umwandlungstemperatur Erschütterungen auszusetzen und nachzusehen, ob dieselben die Umwandlung hervorrufen konnten.

Da mir nicht bekannt ist, ob Orgelpfeifen von bestimmter Tonhöhe die Korrosion eher zeigen als andere, so wählte ich als Schwingungsquelle eine Chladnische Platte, welche einen stark rasselnden Ton gab.

Nebenstehende Figur stellt den benutzten Apparat vor. Rechts steht die eiserne Platte, welche von zwei kupfernen Hämmern in Schwingung gebracht wird, Die Hämmer sind mit einer Scheibe exzentrisch verbunden. Die Scheibe wird mittels eines Schnurlaufs von einem Heinricischen Heissluftmotor in schnelle Drehung versetzt.



Der Apparat, welcher im Keller des Laboratoriums aufgestellt war, befand sich während der Dauer des Versuchs zwischen + 5 und + 12°. Während drei Monaten wurde die Platte Tag und Nacht in Schwingung gehalten.

Das Zinn war auf der Platte mittels eines Kupferdrahtes festgelegt.

Wie oben bereits gesagt wurde, konnte eine Umwandlung nicht konstatiert werden.

Steht aber ein Raum zur Verfügung, welcher während langer Zeit

auf eine etwas tiefere Temperatur gehalten werden kann (z. B. 0°), so könnten durch den Vergleich zweier mit weissem Zinn gefüllten Dilatometer, von welchen das eine auf der Platte, das andere sich daneben befindet, in bequemer Weise die Erscheinungen studiert werden.

5. In den früheren Arbeiten über das eigentümliche Verhalten des Zinns wurde die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher die beiden Umwandlungen: graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn,

bei verschiedenen Temperaturen vor sich gehen.

Es wurde damals festgestellt, dass die Umwandlung der weissen Modifikation in die graue ein Maximum der Geschwindigkeit bei etwa —48° zeigt, während oberhalb der Umwandlungstemperatur, wie von vornherein zu erwarten war, ein dergleiches Maximum nicht auftritt.

Ich habe nun die Umwandlungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen mehr in Einzelheiten untersucht; dabei wurden einige interessante Thatsachen aufgefunden, welche nachstehend erörtert werden sollen.

6. Ein grosses Dilatometer hatte ich mit etwa $^1/_2$ Kilo weissen Zinns (Feilicht) gefüllt, welches, mit grauem Zinn gemischt, in Berührung war mit einer 10 %igen Pinksalzlösung in absolutem Alkohol. Dieses Dilatometer hatte während drei Monaten in der Bierbrauerei bei —7 bis —4° gestanden.

Nach dieser Zeit waren noch kleine Mengen weissen Zinns in der grau gewordenen Masse vorhanden. Es war nun mein Plan, zwecks späterer Bestimmung des spezifischen Gewichts des grauen Zinns, dieses Dilatometer so lange bei —45° zu belassen, bis eine Änderung des Flüssigkeitsniveaus in der Kapillare auch nach längerer Zeit nicht mehr eintreten würde. Dann konnte man annehmen, dass das Zinn sich völlig umgewandelt hatte. Die Kapillare war sehr eng; durch Auswägung mittels Quecksilber war der Inhalt über 1 mm Länge auf 0·00037 ccm bestimmt worden. Setzen wir annäherungsweise vorläufig noch das spezifische Gewicht des weissen Zinns auf 7·3, dasjenige des grauen auf 5·8, so würde eine Verschiebung in der Kapillare um 1 mm die Umwandlung von 10 mg Zinn andeuten. Das Dilatometer wurde auf —45° gehalten durch Einsenken in flüssiges Ammoniak, welches für dergleichen Zwecke sehr empfehlenswert ist. Eine etwa ein Liter fassende, weithalsige Flasche wurde beinahe ganz mit dem flüssigen Gase angefüllt und in ein etwas grösseres Batterieglas eingesetzt. Die Flasche stand auf Korken, welche auf dem Boden des Batterieglases lagen. Der Luftmantel, wel-

cher die Flasche umgiebt, bildet eine vortreffliche Isolierung. Das ganze wurde in eine Kiste gesetzt, welche mit Kleie angefüllt wurde. Die Flasche wurde geschlossen mit einem dreifach durchbohrten Kork; durch die erste Bohrung wurde die Dilatometerkapillare geführt, durch die zweite ein Alkoholthermometer, durch die dritte ein unterhalb des Korks abgeschnittenes Rohr, welches durch das Fenster des Arbeitsraumes ging. Wenn die Aussentemperatur etwa 15° war, so brauchte man nur alle 24 Stunden etwa 50 g frisches, flüssiges Ammoniak zuzusetzen, um das Dilatometer untergetaucht zu erhalten.

Schon bald stellte es sich heraus, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit bei —45° sehr gering war; dieses schien mir im Widerspruch zu meinen früher ausgeführten Messungen[1]) wobei gerade bei dieser Temperatur ein Maximum der Geschwindigkeit aufgefunden worden war.

Es wurde darum die Untersuchung in dieser Richtung etwas ausführlicher durchgeführt.

7. Das grosse Dilatometer wurde geöffnet, das Zinn sorgfältig mit verdünnter Salzsäure (wobei die Temperatur stets unterhalb 20° blieb!), sodann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet[2]).

8. Um nun die Umwandlungsgeschwindigkeit des weissen Zinns in die graue Modifikation aufs neue bestimmen zu können, füllte ich ein Dilatometer (*A*) mit etwa 44 g des Präparats, dessen Reinigung soeben beschrieben wurde, und in welchem noch eine gewisse Menge der weissen Form vorhanden war; 1 mm Steigung im Dilatometer korrespondierte mit der Umwandlung von 14 mg weissen Zinns in die graue Modifikation. Als Messflüssigkeit wurde eine 10 %ige Lösung von Pinksalz in absolutem Alkohol benutzt.

Die Beobachtungen wurden folgendermassen angestellt: Galt es die Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit bei sehr tiefer Temperatur, so setzte ich das Dilatometer zuerst in ein Bad von schmelzendem Eis und Wasser, das mittels eines Wittschen Rührers, welcher von einem Heinricischen Heissluftmotor in schnelle Drehung versetzt wurde, sehr stark gerührt wurde. Sodann wurde der Stand der Flüssigkeit in der Dilatometerkapillare abgelesen.

Darauf wurde das Dilatometer in das Kühlbad gebracht (feste Kohlensäure und Alkohol, flüssiges Ammoniak, verschiedene Kryohydrate) und darin während längerer Zeit belassen.

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 616 (1899).

[2]) Das Pinksalz war nach dieser Behandlung völlig entfernt; nach dem Schütteln mit Wasser war kein Chlor mehr aufzufinden.

Sodann wurde es wieder in das Eisbad eingetaucht und die Höhe der Flüssigkeit in der Kapillare aufs neue bestimmt. Auf diese Weise wird man unabhängig von den kleinen Temperaturschwankungen des Kühlbades, welche, da das Dilatometer zu gleicher Zeit als sehr empfindliches Thermometer arbeitet, sehr unbequem sind.

9. Es wurde nun beim Dilatometer *A* gefunden:

Tabelle 1.

Temperatur	Umwandlungsgeschwindigkeit	Beobachtungszeit (in Stunden)
0 °	1·4	2
— 45°	0·16	$15^2/_3$
0 °	1·2	$4^5/_6$
— 15°	3	$2^1/_7$
0 °	1·2	$4^1/_2$
0 °	5	$17^2/_3$
0 °	1·5	29
0 °	0·5	$10^1/_{12}$
— 45°	0·4	$6^5/_6$
0 °	0·48	$16^2/_3$
— 15°	0·43	7
0 °	0·45	$17^1/_2$
— 85 °	0·00	4
0 °	0·5	$17^2/_3$
0 °	0·31	$47^1/_2$
0 °	0·21	$47^4/_5$

Es ergiebt sich hieraus deutlich, dass die Geschwindigkeit bei 0° am grössten ist, während wir früher ein Maximum der Geschwindigkeit bei — 48° gefunden haben; indes ist auch jetzt die Geschwindigkeit bei — 85° geringer als bei — 48°.

10. Zwecks Feststellung eines etwaigen Einflusses der Gegenwart des Pinksalzes auf die Lage des Geschwindigkeitsmaximums, wurde aus derselben Masse, mit welcher das Dilatometer *A* ursprünglich beschickt worden war, ein gewisses Quantum in ein zweites Dilatometer (*B*) gebracht unter Zusatz von absolutem Alkohol, jedoch jetzt ohne Pinksalz. Sodann wurde gefunden:

Tabelle 2.

Temperatur	Geschwindigkeit	Beobachtungszeit
— 45°	1·6	5
0 °	0·0	17
— 15°	0·36	6
0 °	0·06	16
— 85°	0·0	$3^2/_3$
— 45°	0·17	$20^1/_{12}$

Jetzt liegt das Maximum bei -45^0.

Es zeigt sich also im Zusammenhang mit Tabelle 1, dass die Lage der Temperatur, bei welcher die Umwandlung am schnellsten vor sich geht, durch den Zusatz von Pinksalz verschoben wird.

Bei den früher beschriebenen Versuchen[1]) wurde dieses Maximum gleichfalls bei -45^0 gefunden in Gegenwart von Pinksalz; es wurde damals aber Zinn benutzt, welches schon verschiedene Male die Umwandlung in beiden Richtungen durchgemacht hatte.

Man ersieht hieraus, welchen grossen Einfluss die Vorgeschichte des Zinns auf diese Erscheinungen ausübt.

Gernez[2]) hat beim Schwefel vollständig Analoges beobachtet; dort ist die Geschwindigkeit der Umwandlung:

Geschmolzener Schwefel → rhombischer Schwefel

abhängig von der Temperatur T, bei welcher der Schwefel geschmolzen wurde, von τ, der Zeit, während welcher derselbe im geschmolzenen Zustande verblieb, von t, der Temperatur, bei welcher derselbe überschmolzen blieb, von τ', der Zeit, während welcher dieses stattfand, von Θ, der Temperatur, bei welcher, nach Berührung mit einem Krystall, die Umwandlung eintritt.

Über eine Verschiebung der Temperatur der Maximalgeschwindigkeit, wie dieselbe hier gefunden wurde, macht Gernez keine Mitteilung. Jedenfalls würde es sich lohnen, zu untersuchen, ob auch dort eine dergleiche Erscheinung eintreten kann.

11. Bei Körpern wie der Schwefel kann man nicht weiter gehen, als diese immerhin rätselhaften Erscheinungen zu konstatieren. Nun aber dergleichen Erscheinungen sich auch bei einem Körper wie das Zinn, welches elektrisch gut definiert ist, wiederfinden, besteht die Aussicht, in die eintretenden Änderungen, welche doch wohl von einer Änderung der freien Energie begleitet sind, Einsicht zu erlangen.

Eine Untersuchung in dieser Richtung hoffe ich demnächst auszuführen.

12. In der ersten Mitteilung über das Zinn[3]) wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung zunimmt, wenn dieselbe einige Male in beiden Richtungen stattgefunden hat. Dieses ist richtig, indes hat sich herausgestellt, dass die Umwandlungs-

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 616 (1899).
[2]) Journ. de Physique (deuxième Série) 1885, 349.
[3]) Diese Zeitschr. **30**, 616 (1899).

temperatur dabei nicht überschritten zu werden braucht, d. h. dass auch dann die Umwandlungsgeschwindigkeit (bei derselben Temperatur) zunimmt, wenn das weisse Zinn während längerer Zeit tiefen Teperaturen ausgesetzt wird.

Als Beispiel führe ich hier den Gang eines Dilatometers an, welches mit etwa 20 g grauen Zinns und 19 g der weissen Modifikation gefüllt war, welche sich aus dem grauen Zinn durch Erwärmung gebildet hatte[1]).

Tabelle 3.

Temperatur	Umwandlungsgeschwindigkeit	Beobachtungszeit (in Stunden)
— 45°	2·33	6
0 °	0·47	$15^4/_5$
— 45°	2·3	$7^5/_6$
0 °	0·7	17
— 15°	3	$7^1/_3$
0°	0·86	$17^1/_2$
— 85°	3·3	$3^2/_3$
— 45°	4·0	$1^3/_4$

Obwohl die aktive Masse des weissen Zinns nicht unbeträchtlich abgenommen hat, so ist dennoch die Geschwindigkeit bei 0° von 0·47 auf 0·86, diejenige bei — 45° von 2·33 auf 4·0 angestiegen.

13. Nach den hier mitgeteilten Erfahrungen ergiebt es sich aufs deutlichste, dass nur diejenigen Bestimmungen unter sich vergleichbar sind, welche an Zinn, von derselben (am liebsten bekannten) Vorgeschichte, ausgeführt worden sind.

Ich habe deshalb die Kurve der Umwandlungsgeschwindigkeit der Reaktion: graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn,
welche in der früheren Mitteilung[2]) an Proben von verschiedener Vorgeschichte ermittelt worden war, nochmals untersucht, jetzt jedoch an einer und derselben Probe.

Tabelle 4.

Temperatur	Umwandlungsgeschwindigkeit
— 85°	3·3
— 45°	4·0
— 16°	3·0
0 °	1·06
20°	— 0·09
25°	— 3·0
30°	— 20·0
35°	— 132·0
40°	— 2700

[1]) Füllung mit Alkohol ohne Pinksalz. 1 mm Verschiebung der Flüssigkeit in der Dilatometerkapillare korrespondiert mit der Umwandlung von 10 mg weissen Zinns in die graue Modifikation. [2]) Diese Zeitschr. **30**, 616 (1899).

Da es schwierig ist, diese Zahlen in einer deutlichen kleinen graphischen Skizze festzulegen, so unterbleibt hier deren Wiedergabe.

Zusammenfassung.

1. Es ist gezeigt worden, dass die ältere Auffassung von Lewald über den Zerfall des Zinns nicht den Thatsachen entspricht.

2. Es wurde, jedoch vorläufig mit negativem Ergebnis, der Einfluss von Erschütterungen auf die Umwandlung des weissen Zinns in die graue Modifikation untersucht.

3. Die Gegenwart von Pinksalz übt nicht allein Einfluss aus auf die Geschwindigkeit der Umwandlung:

$$\text{graues Zinn} \rightleftarrows \text{weisses Zinn},$$

sondern gleichfalls auf die Temperatur der maximalen Geschwindigkeit.

4. Die Vorgeschichte des Zinns übt grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus, mit welcher obige Reaktion vor sich geht. Die nämlichen rätselhaften Erscheinungen, welche Gernez am Schwefel beobachtet hat, finden sich auch hier.

Da wir indes beim Zinn einem elektrisch gut definierten Körper gegenüberstehen, so besteht hier die Aussicht, auf elektrischem Wege näheres über diese Erscheinungen zu erfahren, da diese Anderungen wohl von Anderungen der freien Energie begleitet sein werden.

5. Vergleichbare Resultate sind nur bei Proben, welche dieselbe Vorgeschichte haben, zu erzielen.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium,
Mai 1900.

Theorie der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes.

Von

G. Bakker.

1. Homogene Phase.

Homogen soll nur bedeuten, dass im Mittel die Menge der Masse pro Volumeinheit unabhängig ist von Zeit und Stelle. Übrigens denke ich mir erstens die homogene Phase als eine Sammlung gleicher kugelförmiger Molekeln. Ist $f(r)$ die vorläufig willkürliche Kräftefunktion, setzt man:

$$\int_r^\infty f(r)\,dr = \varphi(r) \quad \text{und weiter} \quad -\int_r^\infty r^2\varphi(r)\,dr = \chi(r),$$

so wird die potentielle Energie einer Molekel mit der Masse m im Inneren des Körpers, d. h.: die Arbeit (mit entgegengesetztem Zeichen) um alle übrigen Molekeln von dieser Molekel zu entfernen:

$$mV = 4\pi m\varrho\chi(D) \quad \text{oder} \quad V = 4\pi\varrho\chi(D).$$

V ist das Potential, ϱ die Dichte (als ein Mittelwert betrachtet) und D der Diameter der Molekel. (Diese Zeitschrift (3) **21**, 499 ff. 1896. Statt χ habe ich dort den Buchstaben ψ gewählt.)

Die potentielle Energie einer gewissen Masse wird also:

$$W = 2\pi\chi(D)\varrho^2 v \qquad v = \text{Volum des Körpers.}$$

Hat die Kräftefunktion die Form $f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$, so wird:

$$\chi(r) = -f\lambda e^{-\frac{r}{\lambda}}(\lambda + r),$$

$$W = -2\pi f\lambda^2 e^{-\frac{D}{\lambda}}(D+\lambda)\varrho^2 v. \qquad (1)$$

Die Kräfte, welche in Wirklichkeit durch das Experiment studiert werden, sind Kräfte zwischen Molekelkomplexen und niemals zwischen einzelnen Molekeln. Man kann sich also ein stetiges Agens

konstruieren, welches in seinen totalen Wirkungen dieselben Kräfteverhältnisse zeigt, wie die betrachteten Körper, oder, was auf dasselbe hinausläuft, man kann die Kräfte betrachten als Mittelwerte zwischen den Raumelementen eines Mediums, welche zum Ende aus schnell beweglichen Massepunkten besteht, deren Dimensionen vernachlässigt werden dürfen gegenüber dem Radius der Wirkungssphäre. Nur haben wir uns bei dieser Betrachtung klar zu machen, dass die Kräftefunktion zwischen zwei **Molekeln** eine ganz andere sein **kann**, wie zwischen **den Elementen** des substituierten Agens.

Ist also die Potentialfunktion $-f\frac{e^{\frac{r}{\lambda}}}{r}$, so wird die potentielle Energie des Agens: $W = -2\pi f\lambda^2\varrho^2 v$,

wie aus Gleichung (1) folgt, wenn $D = 0$.

Der Ausdruck für das Virial der Anziehungskräfte war (Diese Zeitschrift (3) **21**, 502. 1896):

$$B = \pi f e^{-\frac{D}{\lambda}} \{3\lambda(D+\lambda) + D^2\}\,\varrho^2 v$$

und wird für das hier betrachtete Agens:

$$B = 3\pi f\lambda^2\varrho^2 v.$$

Zwischen W und B besteht also die Beziehung:

$$B = -\tfrac{3}{2}W,$$

oder, wenn A die Arbeit bedeutet, um die Massepunkte ganz ausserhalb ihrer Wirkungssphären zu bringen:

$$B = \tfrac{3}{2}A \qquad \text{oder} \qquad 3A - 2B = 0.$$

2. Die Übergangsschicht.

Ich berechne nun diesen letzten Ausdruck $3A-2B$ für die Übergangsschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes und zeige, dass dieser Ausdruck gerade die Grösse H von Laplace darstellt. Dieselbe Grösse, welche für homogene Phasen Null wird, ist also in der Übergangsschicht die Kapillarkonstante.

Da $-f\frac{e^{-qr}}{r}$ die Potentialfunktion darstellt, so wird die Kraft zwischen zwei Masseteilen m und m':

$$f\frac{mm'e^{-qr}}{r^2} + fq\frac{mm'e^{-qr}}{r}$$

und das Virial:

$$B = \tfrac{1}{4}f\Sigma\frac{mm'e^{-qr}}{r} + \tfrac{1}{4}fq\Sigma mm'e^{-qr}.$$

Nun ist:
$$W = -\tfrac{1}{2} f \Sigma \frac{m m' e^{-qr}}{r}.$$

Also:
$$2B = -W + \tfrac{1}{2} f q \Sigma m m' e^{-qr}.$$

Denkt man sich ein Agens dessen Potential fqe^{-qr} ist, so wird seine potentielle Energie gegeben durch den Ausdruck:
$$\tfrac{1}{2} f q \Sigma m m' e^{-qr}.$$
Die Summe in dem Ausdruck für $2B$ kann also auf einfache Weise als potentielle Energie aufgefasst werden.

Für das Potential in einem Punkt der Kapillarschicht bei parallelen, ebenen Schichten mit kontinuierlicher Dichteänderung findet van der Waals ganz allgemein:
$$V = -2a\varrho - \frac{c_2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{1.2.3.4}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \ldots$$

wo:
$$a = \int_0^\infty \psi(u)\,du \text{ und } c_n = \int_0^\infty u^n \psi(u)\,du$$

und für die ganze potentielle Energie (Diese Zeitschr. **13**, 668. 1894):
$$\frac{1}{2}\int V\varrho\,d\tau = -a\int_1^2 \varrho^2 dh + \frac{c_2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh - \frac{c_4}{1.2.3.4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh +$$

Für eine Potentialfunktion: $'fqe_i^{-qr}$, würde man also finden:
$$\psi(u) = 2\pi f q \int_u^\infty u e^{-qu} du = 2\pi f u e^{-qu} + \frac{2\pi f}{q} e^{-qu}$$

und
$$c_n = \int_0^\infty u^n \varphi(u)\,du = 2\pi f \int_0^\infty u^{n+1} e^{-qu} du + \frac{2\pi f}{q}\int_0^\infty u^n e^{-qu} du.$$

Nun ist bekanntlich die Gammafunktion von Euler:
$$\Gamma(n+2) = \int_0^\infty u^{n+1} e^{-u} du = (n+1)\,n\,(n-1)(n-2)\ldots 3.2.1.$$

Deshalb wird:
$$\int_0^\infty u^{n+1} e^{-qu} du = \frac{\Gamma(n+2)}{q^{n+2}} \text{ und } \int_0^\infty u^n e^{-qu} du = \frac{\Gamma(n+1)}{q^{n+1}}$$

und
$$c_n = 2\pi f \left\{ \frac{\Gamma(u+2)}{q^{n+2}} + \frac{\Gamma(n+1)}{q^{n+2}} \right\} = 2\pi f \frac{(n+2)\Gamma(n+1)}{q^{n+2}}$$

oder:
$$\frac{c_n}{1.2.3\ldots n} = \frac{2\pi f (n+2)}{q^{n+2}} \text{ oder, wenn } \frac{1}{q} \text{ durch } \lambda \text{ ersetzt wird:}$$

$$\frac{c_n}{1.2.3\ldots n} = 2\pi f\,(n+2)\,\lambda^{n+2}$$

und: $\frac{1}{2}\,\Sigma f q m m' e^{-qr}$ wird für die Kapillarschicht:

$$\frac{1}{2}\Sigma f q m m' e^{-qr} = 4\pi f\lambda^2 \int_1^2 \varrho^2 dh - 8\pi f\lambda^4 \int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh + 12 \int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh -$$

Nun, war für das Potential: $-f\,\frac{e^{-qr}}{r}$:

$$2B = -W + \tfrac{1}{2} f q \Sigma m m' e^{-qr}$$

und W wird für dieses Potential:

$$W = -2\pi f\lambda^2 \int_1^2 \varrho^2 dh + 2\pi f\lambda^4 \int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh - 2\pi f\lambda^6 \int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh + \ldots.$$

Also:

$$2B = 6\pi f\lambda^2 \int_1^2 \varrho^2 dh - 10\pi f\lambda^4 \int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh + 14\pi f\lambda^6 \int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh -$$

und:

$$2B + 3W = -4\pi f\lambda^4 \int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh + 8\pi f\lambda^6 \int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh -.$$

Nun war allgemein (Diese Zeitschr. **33**, 498. 1900) der Ausdruck für die Laplacesche Konstante H:

$$H = \frac{2c_2}{1.2} \int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh - \frac{4c_4}{1.2.3.4} \int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh + \cdots.$$

aber zwischen den Koëffizienten, a, c_2, c_4 u. s. w. besteht die Beziehung:

$$\lambda^2 = \frac{\frac{c^2}{1.2}}{a} = \frac{\frac{c_4}{1.2.3.4}}{\frac{c_2}{1.2}} = \text{u. s. w. (van der Waals, Diese Zeitschr. 13, 702. 1894),}$$

und $\alpha = 2\pi f\lambda^2$; deshalb:

$$H = -2B - 3W = 3A - 2B. \qquad (2)$$

Das giebt also folgenden Satz:

Wenn wir für die Flüssigkeit, Übergangsschicht und den Dampf ein kontinuierliches Agens substituieren, deren Dichte mit der des Körpers in jedem Punkt übereinstimmt, so ist die Grösse H von Laplace gerade die Differenz zwischen dem Dreifachen der Arbeit, um die Massepunkte aus-

einander zu bringen, und dem Doppelten des Virials der Anziehungskräfte zwischen den Elementen dieses Agens, wenn die Potentialfunktion durch

$$-f\frac{e^{-qr}}{r}$$

ausgedrückt wird.

In Integralform habe ich auch für die Kapillarkonstante von Laplace gefunden:

$$H=\frac{1}{4\pi f}\int_1^2 R^2\,dh$$

($R=$ Kraft auf die Masseeinheit: Diese Zeitschrift **33,** 494. 1900) und für die potentielle Energie (Seite 490):

$W_1=-\frac{1}{8\pi f}\left(R^2+\frac{V^2}{\lambda^2}\right)$ pro Volumeinheit ($V=$ Potential).

Für die ganze potentielle Energie der Kapillarschicht erhält man:

$$W=-\frac{1}{8\pi f}\int_1^2 R^2\,dh-\frac{1}{8\pi f\lambda^2}\int_1^2 V^2\,dh.$$

Nun war Gleichung (2):

$$H=-2B-3W \quad \text{oder} \quad B=-\tfrac{1}{2}H-\tfrac{3}{2}W.$$

Also:

$$B=-\frac{1}{8\pi f}\int_1^2 R^2\,dh+\frac{3}{16\pi f}\int_1^2 R^2\,dh+\frac{3}{16\pi f\lambda^2}\int_1^2 V^2\,dh=$$

$$=\frac{1}{16\pi f}\int_1^2 R^2\,dh+\frac{3}{16\pi f\lambda^2}\int_1^2 V^2\,dh\ldots \quad (3)$$

Auch das Virial der Kapillarkräfte der Übergangsschicht kann also auf einfache Weise in Integralform ausgedrückt werden. Zu diesem Ausdruck gelangen wir auch in folgender Weise.

Für eine homogene Phasen ist:

$$\tfrac{3}{2}RT=\tfrac{3}{2}pv+\tfrac{3}{2}a\varrho+\vartheta,$$

wenn ϑ das Virial des thermisches Druckes darstellt.

Weiter ist: $p=\theta+a\varrho^2.$

Also: $\tfrac{3}{2}RT=\tfrac{3}{2}\theta v+\vartheta.$

Da nun $\theta=$ thermischer Druck und dessen Virial in dieser Theorie als Grössen betrachtet werden, welche nur von der Dichte im betrachteten Punkt abhängig sind, so können wir die letzte Gleichung mit ϱ multiplizieren und nach h integrieren:

$$\tfrac{3}{2} RT \int_1^2 \varrho \, dh = \tfrac{3}{2} \int_1^2 \theta \, dh + \vartheta. \qquad (\vartheta \text{ bedeutet nun das ganze Virial des thermischen Druckes})$$

oder:
$$\tfrac{3}{2} mRT = \tfrac{3}{2} \int_1^2 \theta \, dh + \vartheta. \qquad (4)$$

Andererseits giebt die Virialgleichung von Clausius für die Kapillarschicht:

$$\tfrac{3}{2} mRT = \tfrac{1}{2} p_1 h + \int_1^2 p_2 \, dh + B + \vartheta^{1}) \qquad (5)$$

(p_1 = Druck senkrecht auf und p_2 = Druck parallel der Übergangsschicht).

Aus (4) und (5) folgt:

$$\tfrac{1}{2} p_1 h + \int_1^2 p_2 \, dh + B = \tfrac{3}{2} \int_1^2 \theta \, dh, \qquad \begin{matrix} p_1 = \theta - S_1 \\ p_2 = \theta - S_2 \end{matrix}$$

(Diese Zeitschr. **33**, 493. 1900)

oder:
$$\tfrac{1}{2} \int_1^2 (\theta - S_1) \, dh + \int_1^2 (\theta - S_2) \, dh + B = \tfrac{3}{2} \int_1^2 \theta \, dh,$$

$$B = \int_1^2 (\tfrac{1}{2} S_1 + S_2) \, dh = \frac{1}{16 \pi f} \int_1^2 R^2 \, dh + \frac{3}{16 \pi f \lambda^2} \int_1^2 V^2 \, dh.$$

Resumierend haben wir also, wenn S_1 und S_2 die Kapillarspannungen senkrecht auf und parallel der Übergangsschicht bedeuten:

Konstante von Laplace:

$$H = \int_1^2 (S_2 - S_1) \, dh.$$

Potentielle Energie der Kapillarschicht (pro Einheit der Oberfläche):

$$W = - \int_1^2 S_2 \, dh.$$

Virial der Anziehungskräfte in der Kapillarschicht (pro Einheit der Oberfläche):

$$B = \int_1^2 (\tfrac{1}{2} S_1 + S_2) \, dh$$

und hieraus wieder:

$$H = -2B - 3W = 3A - 2B.$$

[1]) Wenn man Bedenken hegt gegen die Anwendung dieser Gleichung auf ein kontinuierliches Agens, so kann man $\tfrac{3}{2} mRT$ auch einfach als einen symbolischen Ausdruck für $-\tfrac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$ auffassen, oder man kann das kontinuierliche Agens wieder durch schnell bewegende Massepunkte ersetzen und die betrachtete Grösse als Mittelwerte auffassen.

Schiedam. 8. November 1900.

Über Poyntings Theorem.

Von

P. S. Wedell-Wedellsborg.

(Mit 1 Figur im Text.)

Herr Gustav Mie hat in dieser Zeitschr. **34**, 522 (1900) ein Beispiel zum Poyntingschen Theorem behandelt. Eine erschöpfende elementare Behandlung eines solchen einfachen Beispieles würde gewiss allen denjenigen willkommen sein, welche nicht Zeit und Kraft genug haben, den ganzen Formelapparat der Theorie der Elektrizität zu studieren und doch gern die expliciten und klaren Resultate der Theorie kennen möchten. Leider hat aber Herr Mie nichts darüber angegeben, wie er sich die Verteilung der freien Elektrizität im Inneren und an der Oberfläche seiner Drähte vorstellt; auch hat er nicht angegeben, wie er seine Funktion V, welche das elektrische Stromfeld definiert findet — und endlich hat er nichts darüber angegeben, wie sich die elektrischen Kraftröhren im stationären Stromfelde bewegen, und deshalb hat sein Aufsatz für den weniger gelehrten nicht seinen vollen Wert, denn die schwierige Frage ist eben: welchem Wege muss der Gedanke folgen, um zur Bestimmung des Stromfeldes zu gelangen, und wie bewegen sich die Kraftröhren des elektrischen Stromfeldes? Mir ist es überhaupt nicht möglich, den Aufsatz des Herrn Mie völlig zu verstehen, denn einerseits schreibt er, dass es „für jeden, der sich mit der mathematischen Theorie der Elektrizität genauer befasst hat, kein Zweifel sein kann, dass der Poyntingsche Satz stets zu Resultaten führt, die sich mit den gewöhnlichen Erfahrungen decken“ — und andererseits kommt er selber zu Resultaten, die in grellem Widerspruch stehen zu denjenigen von Poynting, J. J. Thomson, Goldhammer und anderen —; dagegen scheint Herr Mie den von mir aufgestellten Vorstellungen über das elektrische Stromfeld und die Wanderung der Kraftröhren in demselben nicht zu widersprechen. Einige Citate werden dies beweisen:

Poynting giebt in seiner bekannten Abhandlung[1]) folgende Anwendung seines Theorems:

[1]) Phil. Trans. **2**, 343 (1884).

„(1): Ein gerader stromdurchflossener Draht.

In diesem Fall sind die magnetischen Kraftlinien in nächster Nähe des Drahtes Kreise um die Drahtaxe. Die elektrischen Kraftlinien sind parallel dem Draht, wenn wir es als gegeben annehmen, dass die Stromdichte überall im Querschnitt dieselbe ist[1]).

Wenn AB den Draht vorstellt, und der Strom von A nach B geht, dann enthält eine Tangentenebene zur Drahtoberfläche in jedem Punkte derselben sowohl die Richtungen der elektrischen wie der magnetischen Kraft, und deshalb fliesst die Energie senkrecht durch die Oberfläche hinein, das heisst, den Radien gegen die Axe entlang. Durch die Endquerschnitte fliesst keine Energie, denn sie enthalten keine Komponenten der elektrischen Kraft."

Nach Herrn Mie (l. c. 523) bilden aber die elektrischen Kraftlinien ungefähr einen rechten Winkel mit dem Draht — „sie stehen nicht senkrecht auf dem Leiter, sondern besitzen eine kleine Neigung nach vorn" — und entsprechend verschieden fällt die Energiewanderung aus. Wie können nun so verschiedene Resultate sich beide mit der Erfahrung decken?

Ich will die Vorstellungen Poyntings auf den von Herrn Mie numerisch berechneten Fall anwenden: Der Draht ist hier im Nullpunkt des Potentials gebogen und läuft parallel sich selbst zurück. Wird dies etwa bewirken, dass die elektrischen Kraftlinien in nächster Nähe der Leitoberfläche nicht mehr parallel derselben verlaufen? Nein, nicht nach der Meinung Poyntings, denn dieser schreibt loc. cit. S. 351, dass ein kreisförmiger Leiter, welcher einen Kondensator so langsam entladet, dass die Stromstärke als konstant angesehen werden kann, sich ebenso verhält wie der zuerst erwähnte gerade Leiter: dass er immer nur parallele Kraftröhren absorbiert, solange die Stromstärke konstant bleibt. Nach Poynting verlaufen also im vorliegenden Falle die elektrischen Kraftlinien in der Nähe der beiden Drähte entgegengesetzt parallel, und es ist folglich klar, dass die Normalflächen der elektrischen Kraft nicht zugleich Niveauflächen sein können: die Vorstellungen Poyntings verletzen also den Energiesatz.

Auch J. J. Thomson spricht in seinen Recent Researches p. 36 dieselbe Meinung aus: „Wir wollen jetzt die Phänomene bei einem konstanten Strom in einem unendlich langen geraden vertikalen Draht

[1]) Dies ist ja bei konstantem Strom in homogenen linearen Leitern immer der Fall — sonst existierte der Begriff „Ohmscher Leitungswiderstand" nicht. *Anm. des Citanten.*

durch Faradayröhren ausdrücken: wir wollen die Umstände so annehmen, dass keine freie Elektrizität an der Oberfläche sich befindet, so dass die Faradayröhren in der Nähe des Drahtes parallel zu seiner Länge sind."

Hält vielleicht Herr Mie solche „Umstände" für denkbar und möglich?

Nicht nur englische Physiker, sondern auch Goldhammer[1]) schliesst sich den citierten Anschauungen Poyntings und Thomsons an.

Ferner schreibt Herr Mie loc. cit. S. 522, „Man kann also das Feld in Stromröhren einteilen, die in der Stromquelle beginnen und im Leiter endigen." Dies streitet auch gegen obiges Citat Poyntings, denn wenn die betrachteten Querschnitte A und B Stromquellen sind oder sich nur sehr nahe und parallel der Stromquellen befinden, dann wandert nach Poynting durch dieselben keine Energie, wie es aber den Stromröhren des Herrn Mie möglich ist, diese Flächen nicht zu schneiden, das ist schwer begreiflich, namentlich wenn man bedenkt, dass Herr Mie annimmt, dass diese Stromröhren gerade ausserhalb des Drahts „nahezu" parallel demselben sind, während Poynting die Stromröhren senkrecht zum Draht annimmt.

Ich will jetzt der Übersicht halber die drei Hauptdivergenzpunkte zwischen Poynting-Thomson und mir angeben: Jene behaupten:

1. Der stationäre Strom ruft an oder in seinem Leiter keine Ladung hervor — also nicht nur ist das Innere des Leiters ohne Ladung, sondern auch die Oberfläche kann es sein.

2. Die elektrischen Kraftlinien des Stromfeldes sind in der Nähe des Leiters demselben parallel — nur wenn der Leiter zufälligerweise eine statische Ladung hat, nur dann addieren sich die Kraftröhren dieser Ladung zu denjenigen des Stromfeldes, so dass die resultierenden Kraftlinien eine Neigung gegen den Leiter bekommen.

3. Die elektrischen Kraftröhren des Stromfeldes bewegen sich so, dass ihre Bewegungsrichtung in der Nähe des Leiters senkrecht zu diesem ist[2]).

Dagegen behaupte ich[3]):

1. Der stationäre elektrische Strom ladet immer sowohl sein Inneres wie seine Oberfläche: Im Inneren ist die Dichte der Elektrizität proportional dem Potential in jedem Punkt — dasselbe ist in erster

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 687 (1897).

[2]) J. J. Thomson, On the illustration of the properties of the electric field by means of tubes of electrostatic induction: Phil. Mag. March 1891, vgl. p. 159 ff.

[3]) Diese Zeitschr. **33**, 631—635 (1900).

Annäherung auch für die Leiteroberfläche der Fall, wenn man von der Existenz starker äusserer Felder absieht.

2. Aus dieser Verteilung der Elektrizität im stationären Strom folgt, dass die elektrischen Kraftlinien des Stromfeldes ungefähr senkrecht zur Leiteroberfläche sind; jedoch ändert sich ihr Winkel mit dem Leiter von Punkt zu Punkt und geht durch Null, wo das Potential Null ist.

3. Die Bewegungsrichtung der elektrischen Kraftlinien des Stromfeldes ist nicht senkrecht zum Leiter, sondern parallel demselben. Durch die Oberfläche des Leiters bewegen sich keine Kraftröhren.

Ich möchte mir erlauben, Herrn Mie vorzuschlagen, diese drei Punkte möglichst elementar und explizit zu diskutieren, denn solange man über diese Punkte im Unklaren ist, kann man nicht recht in das Studium des von ihm behandelten Beispiels eindringen.

Zum Schluss muss ich gestehen, dass ich bisher allerdings nur bewiesen habe, dass die Konsequenzen, welche Poynting aus seinem Theorem für die Energiewanderung im stationären Strom gezogen hat, falsch sind. Ich werde beweisen, dass das Theorem auch in seiner Allgemeinheit falsch ist: dass nämlich nur diejenigen Komponenten der elektrischen Kraftröhren, welche sich senkrecht zu sich selbst bewegen, wie zur Entstehung des Magnetfeldes, so auch zum Transport der Energie beitragen, und dass also beim stationären Strom überhaupt keine Energie durch die Leiteroberfläche wandert. Zuerst möchte ich aber wissen, wie sich Herr Mie zu den obigen Fragen stellt, denn wenn die Anhänger einer Theorie einander widersprechen, so kann man nicht mit allen auf einmal disputieren. Wenn Herr Mie diese elementare Diskussion aufnehmen will, werde ich ihm umsomehr dankbar sein, als ich mir denke, dass er überzeugt ist, für sich nichts dabei profitieren zu können, denn die Theoretiker der abstrakten physikalischen Mathematik trauen gewöhnlich nicht denen viel zu, die wie ich nicht recht in abstracto zu denken vermögen. Da es aber doch viele Physiker und Chemiker giebt, welche hauptsächlich elementar und konkret denken, so wird eine solche Diskussion über die Phänomene des konstanten elektrischen Stromes vielleicht doch auch vielen willkommen sein.

Kopenhagen, November 1900.

Nachtrag
zu der zweiten Mitteilung über die Autoxydation.

Von

F. Haber.

Die im Titel genannte Abhandlung von F. Bran und mir[1]) enthält unter anderem die Beschreibung eines katalytischen Einflusses, welchen die Gegenwart kleiner Mengen Benzoësäure auf die Wirksamkeit des Hydroperoxyds[2]) gegen Indigo übt. Herr Geh.-Rat Engler hat die Freundlichkeit gehabt, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er auf das Bestehen eines solchen katalytischen Einflusses schon früher hingewiesen hat. Engler und Weissberg[3]) sagen: „Wir haben aber gefunden, dass die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Indigo durch ganz geringe Mengen Benzoësäure oder Essigsäure ungemein beschleunigt wird.“ Hinzugefügt wird die Nachricht, dass einer grösseren Anzahl organischer einzeln aufgeführter Säuren eine gleichartige Wirkung zukommt. Die Beobachtungen, welche Bran und ich ohne Erinnerung an diese Angabe gemacht haben, stimmen damit aufs beste. Ich urgiere besonders, dass sich unsere Voraussicht bestätigt hat, wonach der gleiche katalytische Einfluss, der die Widerstandsfähigkeit des Indigos gegen Hydroperoxyd herabsetzt, auch seine Luftbeständigkeit vermindert.

Da meine Ausführungen, wie ich mich überzeugt habe, die missverständliche Meinung haben aufkommen lassen, dass ich der Autoxydationstheorie von Hoppe-Seyler zuneige[4]), so betone ich nochmals, dass für mich den Ausgangspunkt der Betrachtung die Vorstellung bildet, dass der typische „nasse“ Prozess:

$$M + O_2 + H_2O = MO + H_2O_2$$

in einem mit passender Stromstärke arbeitenden Primärelement ablaufend gedacht werden kann.

---

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 81 (1900).

[2]) Statt Wasserstoffsuperoxyd nach der Nomenklatur von Baeyer und Villiger (Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2479 (1900).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1104 (1900).

[4]) Chem. Centralblatt 1900, II, 936.

Das von Schönbein gefundene Beispiel:

$$Pb + O_2^{\cdot} + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O_2,$$

denke ich mir zerlegt in:

$$Pb + 2F_{(++)} = Pb^{\cdot\cdot} \qquad \text{Anodenvorgang,}$$
$$O_2 + 2H^{\cdot} - 2F_{(++)} = H_2O_2 \qquad \text{Kathodenvorgang.}$$

Der ganze Vorgang wird mithin:

$$Pb + O_2 + 2H^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + H_2O_2. \qquad (2)$$

In der Schreibweise:

$$\begin{array}{l} O_2 + H_2O = H_2O_2 + O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad M + O = MO \end{array} \qquad (3)$$

ist nichts Gegensätzliches ausgesprochen. Denn mit Einführung der Ionen kommt:

$$O_2 + 2OH', H^{\cdot} - 2F_{(++)} = H_2O_2 + 2OH'$$
$$M + 2F_{(++)} = M^{\cdot\cdot}$$

$$O_2 + 2H^{\cdot} - 2F_{(++)} = H_2O_2 \qquad \text{Kathodenvorgang}$$
$$M + 2F_{(++)} = M^{\cdot\cdot} \qquad \text{Anodenvorgang,}$$

also in Summa: $M + O_2 + 2H^{\cdot} = M^{\cdot\cdot} + H_2O_2$.

Ich halte diese Umschreibung von (1) und (3) in (2) für eine selbstverständliche Anwendung der Ionentheorie auf die erläuterten Vorstellungen.

Übereinstimmung der Formeln der Chemie und der Invariantentheorie.

Von

P. Gordan und **W. Alexejeff**[1]).

Einleitung.

Im Jahre 1878 hat Sylvester[2]) und nach ihm Clifford[3]) auf die Analogie zwischen der Invariantentheorie und der damals neu auftauchenden atomistischen Theorie der Chemie aufmerksam gemacht.

Zunächst hat Sylvester bemerkt, dass den Elementenatomen mit ihren Valenzen die algebraischen Formen und der Zusammensetzung des Moleküls, respektive des Radikals, die simultanen Invarianten, respektive Kovarianten, des Formensystems entsprechen. Die Anzahl der in einem Moleküle auftretenden Atome stimmt mit den Ordnungen überein, welche die Koëffizienten der konstituierenden Formen in den simultanen Invariantenbildungen besitzen.

Clifford ging schon genauer auf die Struktur der Zusammensetzungen ein. Zum Beispiel zeigte er an einer chemischen Konstitutionsformel die Diskriminante der kubischen Form. Er hat auch in seiner eigenartigen symbolischen Darstellung die Zusammensetzung der Moleküle gedeutet.

Unsere Untersuchungen basieren, im Gegensatz zu Sylvester, welcher mehr auf abzählende Methoden das Gewicht legte, auf der symbolischen Darstellung: die Invariantenbildungen von algebraischen Formen werden durch symbolische Produkte dargestellt, welche durch den Faltungsprozess aus Symbolen von gegebenen Formen entstehen.

Um diesen Teil der Invariantentheorie, welcher von anderen Disziplinen der Mathematik abweicht, genauer kennen zu lernen, kam Prof. Alexejeff nach Erlangen.

Bei der Aufstellung des simultanen Systems einer kubischen und einer biquadratischen Form verwendete Prof. Alexejeff den chemischen

---

[1]) Aus den Sitzungsberichten der physik.-mediz. Societät zu Erlangen.

[2]) Americ. Journ. of Mathem. 5, I, 64. 125 (1878).

[3]) Dasselbe 126.

Sättigungsbegriff für Atomvalenzen; hierdurch war eine Analogie zwischen dem Faltungsprozess und der Sättigung von Atomvalenzen in chemischen Verbindungen hergestellt.

Diese Verwandtschaft zwischen zwei Prozessen, welche als Grundlagen für moderne Untersuchungen der Invariantentheorie und der Chemie entsprechend dienen, ist in gemeinsamer Arbeit von uns beiden näher untersucht und zur vollen Übereinstimmung der bisher von Prof. Gordan in der Invariantentheorie angewandten symbolischen Methoden mit denen der Chemie gebracht worden.

Der Faltungsprozess besteht darin, dass man in einem symbolischen Produkte, respektive in einem Produkte von mehreren symbolischen Produkten, Paare von Faktoren erster Art $a_x\ b_x$ in Klammerfaktoren $(a\,b)$ überführt; hierdurch werden die verschiedenen Symbole gebunden. Der Sättigungsprozess für Atomvalenzen entspricht diesem Verfahren, da die Symbole der Formen den Valenzen der Elementenatome entsprechen.

Dem umgekehrten Prozesse — dem Entfaltungsprozesse — welcher den Klammerfaktor $(a\,b)$ in das Produkt $a_x\,b_x$ überführt, entspricht die Bildung der freien Elementenatome und der Radikale im „statu nascendi“ bei chemischen Prozessen.

Durch den Faltungsprozess entstehen aus einfachen Kovarianten zusammengesetzte Invarianten, ebenso durch den Sättigungsprozess aus einfachen Radikalen zusammengesetzte Verbindungen.

Bei dem Entfaltungsprozesse entstehen umgekehrt aus Invarianten einfache Kovarianten, und bei dem Zerfall der chemischen Verbindungen erscheinen die Radikale[1]) im statu nascendi.

Wenn der Faltungsprozess eine bestimmte Anzahl Male auf zwei gegebenen Kovarianten angewandt wird, dann erscheint eine ganze Reihe Faltungsprodukte; sie heissen in der Invariantentheorie äquivalent. Bei Verwendung zweier Radikale kann ebenso eine Reihe von Isomeren auftreten. In der Reihe der Faltungsprodukte kommen möglicherweise auch zerfallende Invarianten vor; dieser Thatsache entspricht in der Chemie der Umstand, dass in einer Reihe von Isomeren auch Gruppen von mehreren Molekülen auftreten der Art, dass eine solche Gruppe im ganzen dieselben Elementenatome enthält wie jedes andere Isomer.

[1]) Wir benutzen das Wort „Radikal“ als allgemeinen Ausdruck für „Elementenatome und Radikale“, ebenso wie in der Invariantentheorie die Formen selbst Kovarianten genannt werden.

Dieser neue Begriff zerfallender Isomere wird öfter in unseren Ausführungen angewandt werden: wir betrachten das Resultat der Einwirkung von mehreren chemischen Verbindungen aufeinander in einer Mischung als Übergang von einem zerfallenden Isomer zum anderen, weil die Elementenatome bei dem chemischen Prozesse sich nicht ändern, und nur die Art ihrer Bindungen sich ändert; dies ist die Folge des Gesetzes der Erhaltung des Stoffes.

Unzweifelhaft eignen sich die ausgebildeten Methoden und Begriffe der Invariantentheorie zur Behandlung von Fragen der Chemie. Die Grundlagen beider Wissenschaften stimmen überein.

Die Chemie ist gegenwärtig so stark ausgebildet worden, dass die einfachen Untersuchungen, wie sie früher üblich waren, nicht mehr ausreichen. Ausser seiner experimentellen Thätigkeit und in Verbindung mit derselben bedarf der Chemiker jetzt auch noch einer kombinatorischen Thätigkeit, welche er der Mathematik entnimmt. Die Disziplinen, welche er dabei bisher verwandte, gehören der elementaren Mathematik an; sie reichen aber nicht für schwierige Prozesse aus.

Zur rein kombinatorischen Thätigkeit der Chemiker gehören zum Beispiel die zwei wichtigsten Erfindungen unserer Zeit: die atomistische Theorie von Kekulé und das periodische System der chemischen Elemente von Mendelejeff.

Unsere Arbeit zerfällt in drei Kapitel.

Das erste Kapitel enthält den Zusammenhang zwischen den Begriffen, den Prozessen und den Formeln der Chemie und der Invariantentheorie.

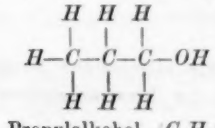
Das zweite Kapitel enthält die Gruppierung der wesentlichen chemischen Verbindungen, wie sie in der symbolischen Darstellung auftreten.

Das dritte Kapitel enthält die Anwendung der symbolischen Methoden auf eine Analyse der Indigoformel.

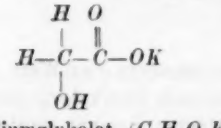
Kapitel I.

§ 1. Übereinstimmung der chemischen und der invariantentheoretischen Formeln.

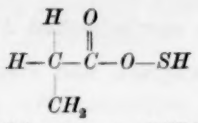
Die Formeln, wie sie bis jetzt in der Chemie gangbar waren:



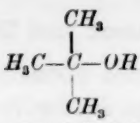
Propylalkohol, (C_3H_8O)



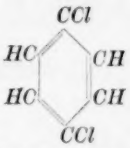
Kaliumglykolat, $(C_2H_3O_3K)$.



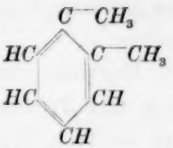
Amidothiacetsäure, $(C_2H_5O_2SN)$.



Tertiärer Butylalkohol, $(C_4H_{10}O)$.



Paradichlorbenzol, $(p\text{-}C_6H_4Cl_2)$



Orthodimethylbenzol $(o\text{-}C_8H_{10})$.

eignen sich nicht zur mathematischen Behandlung; nichtsdestoweniger laufen die Untersuchungen in der Chemie parallel mit denen der Invariantentheorie. Dieser Parallelismus wird dadurch dargelegt, dass wir die Formeln in eine andere Gestalt umsetzen.

Um dieses Verfahren auszuführen, gehen wir von der Hypothese aus, dass jedes Atom aus so vielen Teilen besteht, als seine Wertigkeit anzeigt. Diese Teilung ist nur symbolisch. Die einzelnen Teile heissen Symbole des Atoms.

Den Elementenatomen entsprechen algebraische Formen, deren Grade mit den Valenzen übereinstimmen:

$C = c_x\, c_x\, c_x\, c_x = c_x^4$, $H = h_x$, $O = o_x\, o_x = o_{x^2}^2$, $Cl = cl_x$

Kohlenstoff — Wasserstoff — Sauerstoff — Chlor

$K = k_x$ Kalium, $N = n_{x^3}\, n_x\, n_x = n_{x^5}^3$ Stickstoff u. s. w.

Unsere obigen Formeln nehmen in der neuen Bezeichnung folgende Form an:

$$(c_1c_2)(c_2c_3)(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_3o)(oh)$$

Primärer Propylalkohol,

$$(c_1c_2)(c_1h)^2(c_1o)(oh)(c_2o_1)^2(c_2o_2)(o_2k)$$

Kaliumglykolat,

$$(c_1c_2)(c_1h)^2(c_1n)(nh)^2(c_2o)^2(c_2o_1)(o_1s)(sh)$$

Amidothiacetsäure,

$$(c_1c_2)(c_1c_3)(c_1c_4)(c_2h)^3(c_3h)^3(c_4h)^3(c_1o)(oh)$$

Tertiärer Butylalkohol,

$$(c_1c_2)(c_2c_3)^2(c_3c_4)(c_4c_5)^2(c_5c_6)(c_6c_1)^2(c_1c_1)(c_2h)(c_3h)(c_4c_1)(c_5h)(c_6h)$$

Paradichlorbenzol,

$$(c_1c_2)(c_2c_3)^2(c_3c_4)(c_4c_5)^2(c_5c_6)(c_6c_1)^2(c_1c)(ch)^3(c_2\bar{c})(\bar{c}h)^3(c_3h)(c_4h)(c_5h)(c_6h)$$

Orthodimethylbenzol.

§ 2. Klassen und Unterklassen von symbolischen Produkten.

Die letzten Formeln im vorigen Paragraph sind symbolische Produkte, welche in der Invariantentheorie auftreten. Wie man dort gewohnt ist, teilen wir sie in Klassen ein derart, dass diejenigen Produkte zu einer Klasse gehören, welche einen gewissen Komplex ϑ von Klammerfaktoren enthalten.

Im ersten Beispiele bezeichnen wir $(c_1c_2)(c_2c_3)$ durch $\vartheta_1^{(3)}$.

Im zweiten und dritten — (c_1c_2) durch $\vartheta_1^{(2)}$.

Im vierten — $(c_1c_2)(c_1c_3)(c_3c_4)$ durch $\vartheta_1{}^{(4)}{}_{234}$.

Im fünften und sechsten — $(c_1c_2)(c_2c_3)^2(c_3c_4)(c_4c_5)^2(c_5c_6)(c_6c_1)^2$ durch $\Theta^{(6)}$.

Nunmehr lauten unsere Formeln so:

$$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_3o)(oh),$$
$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^2(c_1o)(oh)(c_2o_1)^2(c_2o_2)(o_2k),$$
$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^2(c_1n)(nh)^2(c_2o)^2(c_2o_1)(o_1s)(sh),$$
$$\vartheta_1{}^{(4)}{}_{234}(c_2h)^3(c_3h)^3(c_4h)^3(c_1o)(oh),$$
$$\Theta^{(6)}(c_1c_1)(c_2h)(c_3h)(c_4c_1)(c_5h)(c_6h),$$
$$\Theta^{(6)}(c_1c(ch)^3(c_2c)(ch)^3(c_3h)(c_4h)(c_5h)(c_6h).$$

Produkte von Klammerfaktoren (chemische Verbindungen), welche denselben Faktor ϑ besitzen, gehören zu einer Klasse. Wir nennen diesen Faktor Reduzent und sagen: der Reduzent ϑ charakterisiert die Klasse. Wir sprechen daher von Klassen $\vartheta_1^{(2)}$, $\vartheta_1^{(3)}$, $\vartheta_1{}^{(4)}{}_{234}$, $\Theta^{(6)}$ u. s. w. Die Klassen zerfallen wieder in Unterklassen. Eine Unterklasse enthält die symbolischen Produkte, welche ausser dem Komplex ϑ noch einen zweiten Komplex η von Klammerfaktoren zum Faktor haben und aus denselben Symbolen bestehen.

§ 3. Äquivalenz und Isomerie.

Die verschiedenen Individuen einer Unterklasse unterscheiden sich nach der Art der Zusammensetzung ihrer Symbole ausserhalb ϑ und η.

Gehören zwei Produkte P und P_ϱ derselben Klasse respektive Unterklasse an, so kann man auf viele Arten eine Reihe von Produkten P_1, P_2, ... $P_{\varrho-1}$ einschalten derart, dass in der Reihe

$$P,\ P_1,\ P_2,\ \ldots\ldots\ P_{\varrho-1},\ P_\varrho$$

je zwei nebeneinanderstehende Produkte benachbart sind. Benachbarte Produkte geben ineinander durch Vertauschung von zwei Symbolen über. Die P in der obigen Reihe heissen äquivalent. Ihnen

entsprechen die Isomere innerhalb der Klasse ϑ und der Unterklasse η, oder einfache — Isomere.

Beispiele:

(1) $P = \vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_3o)(oh)$, Primärer Propylalkohol,

$P' = \vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)(c_3h)^3(c_2o)(oh)$, Sekundärer Propylalkohol

sind Isomere innerhalb der Klasse $\vartheta_1^{(3)}$ und der Unterklasse $\eta_{6h}(oh)$, wo:

$$\eta_{6h} = (b_1h)^3(c_2h)(c_3h)^2.$$

(2) Ebenso:

$$P = \vartheta_1^{(4)}\eta_{8h}(c_3h)(c_4o)(oh), \text{ Primärer Butylalkohol,}$$

$$P_1 = \vartheta_1^{(4)}\eta_{8h}(c_4h)(c_3o)(oh), \text{ Sekundärer Butylalkohol}$$

sind Isomere innerhalb der Unterklasse $\vartheta_1^{(4)}\eta_{8h}(oh)$, wo:

$$\eta_{8h} = (c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)(c_4h)^2.$$

(3) Im Gegensatz ist:

$$P_3 = (c_1c_2)(c_1c_3)(c_1c_4)(c_2h)^3(c_3h)^3(c_4h)^3(c_1o)(oh)$$

Tertiärer Butylalkohol

isomer mit den oberen Butylalkoholen P und P', aber ausserhalb der Klasse $\vartheta_1^{(4)}$. Hier haben wir ein Beispiel vom erweiterten Begriffe der Isomerie. Zwei Produkte, welche zwar dieselben Symbole enthalten, aber keinen gemeinsamen Faktor ϑ, heissen im weiteren Sinne Isomere.

In unserem Beispiele sind P_3 und P, P' im weiteren Sinne isomer. Wir können P und P_3 so schreiben:

$$P = \omega.(c_2c_3)(c_3c_4)(c_1h)^3(c_4o),$$

$$P_3 = \omega.(c_1c_3)(c_1c_4)(c_2h)(c_3h)(c_4h)(c_1o),$$

wo ω die gemeinsamen Faktoren $(c_1c_2)(c_2h)^2(c_3h)^2(c_4h)^2(oh)$ umfasst. Hierdurch sind wir im stande, Produkte P_1, P_2 zu bilden, welche mit P und P_3 eine Reihe bilden:

$$P,\ P_1,\ P_2,\ P_3,$$

in der je zwei nebeneinander stehende Glieder „benachbart" sind:

$$P_1 = \omega.(c_1c_3)(c_3c_4)(c_1h)^2(c_2h)(c_4o),$$

$$P_2 = \omega.(c_1c_3)(c_1c_4)(c_1h)(c_2h)(c_3h)(c_4o).$$

P und P_3 gehen ineinander durch Vertauschung von drei Paaren Symbolen in verschiedenen Klammerfaktoren über. Dieser Prozess lässt sich theoretisch in drei Zwischenprozesse auflösen, welche benachbarte Glieder ineinander überführen. Einer von diesen Prozessen, zum Beispiel der Prozess (PP_1), besteht darin, dass man im Produkte P das Faktorenpaar $(c_2c_3)(c_1h)$ durch $(c_1c_3)(c_2h)$ ersetzt. Ebenso in den anderen Prozessen. Dieses Ersetzen des Faktorenpaares $(c_2c_3)(c_1h)$ durch

$(c_1c_3)(c_2h)$ besteht darin, dass man die Symbole c_1, c_2 miteinander vertauscht. Wir werden diesen Prozess Isomerenbildungsprozess oder einfach Isomerenprozess nennen. Später — im § 6 — wird dieser Prozess mit dem chemischen Reaktionsprozess verglichen.

§ 4. Derivatenprozess als Zusammenstellung der Evektanten- und Faltungsprozesse.

Der chemische Derivatenprozess besteht in unserer symbolischen Rechnung aus zwei Teilprozessen — dem Evektantenprozesse und dem Faltungsprozesse. Für mathematische Untersuchungen ist es vorteilhaft, diese beiden Prozesse zu trennen und stets gesondert zu behandeln.

Der Evektantenprozess stellt sich aus Invarianten Kovarianten dar.

Beispiele:

Um Derivate von Kohlenwasserstoff zu bekommen, bilden wir zunächst Radikale, das heisst hier Kovarianten:

Methan $(c_1h)^4$, Athan $\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^3$, Propan $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^2(c_3h)^2(c_3h)^3$;

Methyl $(c_1h)^3c_{1x}$, Athyl $\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2c_{2x}$, Propyl $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_3h)^2(c_3h)^3c_{3x}$

Methylen $(c_1h)^2c_{1x}^2$, Äthylen $\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)c_{2x}^2$,

Propylen $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2)(c_3h)c_{3x}^2$;

Methenyl $(c_1h)c_{1x}^3$, Äthenyl $\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3c_{2x}^3$,

Propenyl $\vartheta_1^{(3)}(c_1h^2)(c_2h)^2c_{3x}^3$[1]).

In dieser Tabelle stehen in der ersten Reihe gesättigte Kohlenwasserstoffe oder simultane Invarianten der beiden Formen:

$$C=c_x^4 \text{ und } H=h_x.$$

Um nur die Ordnungen dieser Invarianten in Koëffizienten C und H anzugeben, schreiben wir sie kurz:

$$CH_4,\ C_2H_6,\ C_3H_8;$$

eine Bezeichnung, welche der Chemie nicht fremd ist.

Die zweite Reihe unserer Tabelle enthält die einwertigen Radikale oder Kovarianten 1. Grades, welche aus obigen Invarianten durch den Evektantenprozess entstehen.

Die dritte und vierte Reihe enthalten zweiwertige und dreiwertige Radikale oder Kovarianten 2. und 3. Grades. Sie entstehe aus denn obigen Invarianten durch zwei- und dreimaligen Evektantenprozess.

Das zweite Stadium des chemischen Derivantenprozesses ist in unserer symbolischen Rechnung der Faltungsprozess: die oben durch den Evek-

[1]) oder ihre Isomere (§§ 9, 10).

tantenprozess hervorgehenden Kovarianten werden mit neuen Formen (Elementen), resp. Kovarianten (Radikalen), durch Faltung gebunden.

Beispiele:

1. Durch Faltung von

$$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2c_{3x} \text{ mit } (oh)o_x$$

Propyl Hydroxyd

entsteht

$$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_3o)(oh)$$

Propylalkohol (primärer).

2. Durch Faltung von

$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2c_{2x} \text{ mit } (no)^2(no_1)o_{1x}$$

Äthyl Stickstoffdioxyd

entsteht

$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2o_1)(no_1)(no)^2$$

Äthylnitrit.

3. Durch Faltung von

$$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)c_{3x}^2 \text{ mit } (nh)n_x^2$$

Propylen Iminradikal

entsteht

$$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)(c_3n)^2(nh)$$

Propylenimin.

Man kann auch Potenzen und Produkte von diesen Kovarianten mit anderen Formen, respektive Kovarianten, und ihren Potenzen falten, um eine nicht zerfallende Invariante (das Molekül einer chemischen Verbindung) zu bekommen.

Beispiele:

1. Durch sechsmalige Faltung von

$$[\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)c_{2x}^2]^3 \text{ mit } [n_x^3]^2$$

entsteht die Invariante

$$[\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)(c_2n)(c_2n_1)]^3 \quad \left\{ N \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} N \right\}$$

Triäthylendiamin

oder ihre Isomere innerhalb der Unterklasse $[\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}]^3$. Diese Invariante zerfällt nicht in Invarianten niedriger Ordnung.

2. Ebenso erhält man durch fünfmalige Faltung von

$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)c_{2x}^2 \cdot \bar{\vartheta}_1^{(2)}(\bar{c}_1h)^3\bar{c}_{2x}^3 \text{ mit } n_x^3 \cdot (n_1h)n_{1x}^2$$

wieder die nicht zerfallende Invariante

$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)(c_2n)^2(\bar{c}_2n)(\bar{c}_2n_1)^2(n_1h)(\bar{c}_1h)^3\bar{\vartheta}_1^{(2)} \left\{ N \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3 \end{matrix} NH \right\}$$

Äthylenäthenyldiamin (Lisidin)

oder Isomere von dieser Invariante innerhalb der Unterklasse $\vartheta_1^{(2)}\bar{\vartheta}_1^{(2)}\eta_{4h}\bar{\eta}_{4h}$; eines von diesen Isomeren ist die zerfallende Invariante

$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)(c_2n_1)^2(n_1h) \cdot \bar{\vartheta}_1^{(2)}(\bar{c}_1h)^3(\bar{c}_2n)^3$$

Äthylenimin Äthenylnitril

Anmerkung. Die Kovarianten lassen sich ebenso wie die Invarianten je nach dem Komplex ϑ, η von Klammerfaktoren, welche sie gemeinsam haben, in Klassen und Unterklassen einteilen.

Der Isomeriebegriff kann auch auf die Kovarianten angewandt werden. In diesem Falle haben die Isomere nicht nur dieselben Komplexe ϑ, η zu Faktoren und dieselben Symbole, sondern sie haben auch dieselben Grade in x. Sie heissen Isomere innerhalb der Klasse ϑ und der Unterklasse η. Die Kovarianten-Isomere ausserhalb der Klasse ϑ brauchen nur dieselben Symbole und dieselben Grade in x zu haben.

§ 5. Überschiebung. Isomere als Glieder einer Überschiebung.

Durch eine gegebene Anzahl Faltungen erhält man aus zwei Kovarianten K_1, K_2 verschiedene Invarianten (respektive Kovarianten) je nach den Paaren von Faktoren erster Art, welche durch Faltungen gebunden werden. Die durch den Faltungsprozess entstehenden Invarianten sind Isomere innerhalb der Unterklasse $\vartheta\bar{\vartheta}\eta\bar{\eta}$; die Faktoren $\vartheta\eta, \bar{\vartheta}\bar{\eta}$ umfassen hierbei den Komplex derjenigen Klammerfaktoren, welche in den beiden Kovarianten auftreten.

Die verschiedenen Faltungsprodukte, welche hier isomer auftreten unterscheiden sich durch die Wahl der Faktoren erster Art in der zweiten Kovariante, welche man mit den Faktoren erster Art in der ersten faltet. Jeder Kombination dieser Faktoren erster Art entspricht ein Faltungsprodukt. Gemeinsam haben diese Faltungsprodukte, ausser den Faktoren $\vartheta\bar{\vartheta}\eta\bar{\eta}$, die Anzahl ν der neuen Faltungen.

Der Inbegriff aller dieser Faltungsprodukte heisst ν-te Überschiebung und wird so bezeichnet:

$$[K_1, K_2]_\nu.$$

Beispiel:

Die Überschiebung $[K_1, K_2]_5$ der beiden Kovarianten:

$$K_1 = \vartheta_{\cdot}^{(2)}(ch)^3(c_2h)c_{2x}{}^2 \cdot \bar{\vartheta}_1{}^{(2)}(\bar{c}_1h)^3\bar{c}_{2x}{}^3$$

und:
$$K_2 = n_x{}^3 \cdot (n_1h)n_{1x}{}^2$$

enthält die Glieder:

$$G = \vartheta\eta(c_2n)(c_2n_1)(\bar{c}_2n)^2(\bar{c}_2n_1)$$ Äthylenäthenyldiamin,

$$G_1 = \vartheta\eta(c_2n_1)^2(\bar{c}_2n)(\bar{c}_2n_1)^2$$ kettenförmige Verbindung

$$C_2H_4{=}N{-}C_2H_3{=}NH,$$

$$G_1 = \vartheta\eta(c_2n_1)^2(\bar{c}_3n)^3$$ Äthylenimin + Äthenylnitril;

hier bedeutet $\vartheta\eta$ den Ausdruck:

$$\vartheta_1{}^{(2)}\bar{\vartheta}^{(2)}(ch)^3(c_2h)(\bar{c}_1h)^2(n_1h).$$

Ein symbolisches Produkt G kann auf verschiedene Weisen als Glied von Überschiebungen von zwei Kovarianten K_1, K_2 aufgefasst werden. Die Willkür lässt sich dadurch beschränken, dass man die Klassen und Unterklassen angiebt, in denen sich K_1 und K_2 befinden.

Das nämliche gilt für chemische Verbindungen. Beim Zerfall können auf viele Weisen Radikalenpaare erscheinen. Die Willkür wird dadurch beschränkt, dass bei einfachen chemischen Reaktionen kettenförmige und ringförmige Verbindungen von Kohlenstoffatomen bestehen bleiben. Nur bei besonderen Reaktionen mit starker Oxydation zerfallen auch diese Verbindungen.

Beispiele:

1. Wenn wir von dem Produkte:

$$G = \underset{\text{Chloräthyl}}{\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2c_l)} \,.\, \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{(ko)(ho)}$$

zu dem Produkte:

$$G_1 = \underset{\text{Äthylalkohol}}{\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2o)(oh)} \,.\, \underset{\text{Kaliumchlorid}}{(kc_l)}$$

übergehen, dann läuft der Isomerenprozess innerhalb der Unterklasse $\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(ho)$. Hier giebt es nur ein Paar von Teilkovarianten:

$$K_{1t} = c_{2x}k_x, \quad K_{2t} = c_{lx}o_x.$$

Sie geben durch zweite Überschiebung die Teilinvarianten:

$$G_t = (c_2c_l)(ko), \quad G_{1t} = (c_2o)(kc_l).$$

Aus ihnen entstehen durch Multiplikation mit $\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(ho)$ die Produkte G und G_1.

2. Hingegen läuft beim Übergang von G zum:

$$G_1' = \underset{\text{Kaliumäthylat}}{\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2o)(ko)} \,.\, \underset{\text{Salzsäure}}{(hc_l)}$$

der Isomerenprozess innerhalb der Unterklasse $\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(ko)$.

Auch hier kommen zwei Teilkovarianten:

$$K_{1t}' = c_{2x}h_x, \quad K_{2l}' = c_{lx}o_x$$

vor. Diese Teilkovarianten geben durch zweite Überschiebung die Teilinvarianten $G_t' = (c_2c_l)(ho)$, $G_{1t}' = (c_2o)(hc_l)$.

Multipliziert man sie mit $\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(ko)$, so bekommt man die Produkte G und G_1'.

3. Die Produkte:

$$P = \omega(c_2c_3)(c_3c_4)(c_1h)^3(c_4o),$$
$$P_3 = \omega(c_1c_3)(c_1c_4)(c_2h)(c_3h)(c_4h)(c_1o)$$

im letzten Beispiele des § 3 sind die Glieder von verschiedenen Überschiebungen.

Die Produkte:

$$P_t = (c_2c_3)(c_3c_4)(c_1h)^3(c_4o),$$
$$P_{3t} = (c_1c_3)(c_1c_4)(c_2h)(c_3h)(c_4h)(c_1o)$$

sind Glieder der sechsten Überschiebung der Teilkovarianten:

$$K_{1t} = c_{1x}{}^3c_{2x}c_{3x}c_{4x}, \quad K_{2t} = h_x{}^3c_{3x}c_{4x}o_x.$$

Ihre Glieder liefern nämlich die Produkte:

$$P_t = (c_2c_3)(c_3c_4)(c_1h)^3(c_4o),$$
$$P_{1t} = (c_1c_3)(c_3c_4)(c_1h)^2(c_2h)(c_4o),$$
$$P_{2t} = (c_1c_3)(c_1c_4)(c_1h)(c_2h)(c_3h)(c_4o),$$
$$P_{3t} = (c_1c_3)(c_1c_4)(c_2h)(c_3h)(c_4h)(c_1o).$$

Multipliziert man sie mit ω, so bekommt man die Isomere P, P_1, P_2, P_3 innerhalb der Unterklasse ω [1]).

§ 6. Isomerenprozess als allgemeiner chemischer Reaktionsprozess.

Eine Mischung von mehreren chemischen Verbindungen geht infolge ihrer gegenseitigen Einwirkung in die Mischung von anderen chemischen Verbindungen über.

Bei diesem Übergang von einer Mischung zur anderen, oder, wie man sich in der Chemie ausdrückt, bei dieser Reaktion bleibt die Anzahl der Elementenatome immer dieselbe, und ändert sich nur die Art der Verbindungen. Dies ist das Gesetz der Erhaltung des Stoffes.

Jede chemische Reaktion ist das Resultat eines Isomerenprozesses.

Wenn bei einer chemischen Reaktion einige Teile der chemischen Verbindungen in der Mischung ungeändert bleiben, dann läuft die Reaktion innerhalb einer Klasse, resp. Unterklasse.

Zum Beispiel, wenn bei den Verbindungen:

$$\vartheta_1{}^{(k)}\eta_1\varepsilon_1 \ldots\ldots \vartheta_2{}^{(l)}\eta_2\varepsilon_2 \ldots\ldots\ldots$$

in der Reaktion das Produkt:

$$\omega = \vartheta_1{}^{(k)}\vartheta_2{}^{(l)} \ldots\ldots \eta_1\eta_2 \ldots \varepsilon_1\varepsilon_2 \ldots\ldots$$

sich nicht ändert, dann läuft die Reaktion innerhalb der Unterklasse ω.

Im vorigen Paragraph hatten wir zwei Beispiele von chemischen Reaktionen. Im ersten Beispiele geht die Mischung der beiden Verbindungen Chloräthyl und Kaliumhydroxyd:

$$G = \vartheta_1{}^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2c_l).(ko)(ho)$$

unter bestimmten Bedingungen in die isomere Mischung:

---

[1]) Man kann schreiben $P \equiv P_1 \equiv P_2 \equiv P_3$ (Mol. ω).

$$G_1 = \vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2o)(oh).(kc_l)$$

von Äthylalkohol und Kaliumchlorid über.

Dieser Prozess läuft innerhalb der Unterklasse $\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(oh)$.

Im zweiten Beispiele geht die Mischung G in die isomere Mischung:

$$G_1' = \vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2o)(ok).(hc_l)$$

von Kaliumäthylat und Salzsäure über.

Dieser Prozess läuft innerhalb der Unterklasse $\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(ok)$.

Wenn der Isomerenprozess ausserhalb der Klasse ϑ laufen soll, benutzen wir die Reaktion mit Oxalsäure:

$$G = (c_1c_2)(c_1'o_1)^2(c_1o_2')(o_2'h)(c_2o_3)^2(c_3o_4)(o_4h),$$

welche beim Erhitzen in die Mischung von Ameisensäure und Kohlendioxyd übergeht:

$$G_1 = (hc_2)(c_2o_3)^2(c_2o_4)(o_4h).(c_1o_1)^2(c_1o_2)^2.$$

Die Zwischenprozesse in diesem Falle sind: Entfaltungsprozess und Faltungsprozess.

Der auf die Faktoren $(c_1c_2)(o_2h)$ angewandte Entfaltungsprozess giebt das Paar vom Teilkovarianten:

$$K_{1t} = c_{1x}h_x, \quad K_{2t} = c_{2x}o_{2x},$$

und der auf die beiden Kovarianten K_{1t}, K_{2t} angewandte Faltungsprozess — die Teilinvarianten:

$$G_t = (c_1c_2)(ho_2) \quad \text{und} \quad G_{1t} = (c_1o_2)(hc_2).$$

Multipliziert man sie mit $(c_1o_1)^2(c_1o_2)(c_2o_3)^2(c_2o_4)(o_4h)$, so bekommt man G oder G_1.

Die Richtung der chemischen Reaktion hängt von Bedingungen ab. Kommt bei der Faltung G heraus, so ist die Reaktion zurückgegangen. Theoretisch lässt sich dies bis jetzt nicht voraussagen.

Kapitel II.

§ 7. Drei Klassen von Invariantenbildungen mit offenen Reduzenten.

Die biquadratische Form C bezeichnen wir symbolisch:

$$C = c_{1x}^4 = c_{2x}^4 = c_{3x}^4 = \ldots\ldots$$

Sie kann symbolisch als vierwertiges Atom des Kohlenstoffs (Karbonium) gedeutet werden.

Unter den vielen Invarianten und Kovarianten, welche aus den Symbolen c_1, c_2, c_3, ... gebildet werden können, heben wir besonders diejenigen hervor, welche die Faktoren:

$$\vartheta_1^{(n)} = (c_1c_2)(c_2c_3)(c_3c_4) \ldots\ldots (c_{n-1}c_n),$$
$$\vartheta_2^{(n)} = (c_1c_2)^2(c_2c_3)(c_3c_4) \ldots\ldots (c_{n-1}c_n),$$
$$\vartheta_3^{(n)} = (c_1c_2)^3(c_2c_3)(c_3c_4) \ldots\ldots (c_{n-1}c_n),$$

besitzen. Die Faktoren charakterisieren drei **Hauptklassen** $\vartheta_1^{(n)}$, $\vartheta_2^{(n)}$, $\vartheta_3^{(n)}$ von Invarianten und Kovarianten. Letztere entsprechen den aliphatischen Verbindungen und den Radikalen derselben. Die Klasse $\vartheta_1^{(n)}$ wird manchmal in der Chemie — die Klasse der gesättigten aliphatischen Verbindungen genannt und die Klassen $\vartheta_2^{(n)}$, $\vartheta_3^{(n)}$ — der ungesättigten.

§ 8. Kohlenwasserstoffverbindungen und ihre Derivate.

Multipliziert man $\vartheta_1^{(n)}$, $\vartheta_2^{(n)}$, $\vartheta_3^{(n)}$ mit den Produkten:

$$\eta_{(2n+2)h} = (c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2 \ldots\ldots\ldots (c_{n-1}h)^2(c_nh)^3,$$
$$\eta_{2n.h} = (c_1h)^2(c_2h)(c_3h)^2 \ldots\ldots\ldots (c_{n-1}h)^2(c_nh)^3,$$
$$\eta_{(2n-2)h} = (c_1h)(c_3h)^2 \ldots\ldots\ldots\ldots (c_{n-1}h)^2(c_nh)^3,$$

wo h die Koëffizienten der linearen Form $H = h_x$ (Wasserstoffatom) bedeuten, so entstehen die Produkte:

$$\vartheta_1^{(n)}\eta_{(2n+2)h}, \quad \vartheta_2^{(n)}\eta_{2n.h}, \quad \vartheta_3^{(n)}\eta_{(2n-2)h};$$

sie stellen Kohlenwasserstoffverbindungen dar. Um deren Derivate zu erhalten, führen wir folgende Prozesse aus:

1. Wir multiplizieren $\vartheta_1^{(x)}$, $\vartheta_2^{(n)}$, $\vartheta_3^{(n)}$, anstatt mit

$$\eta_{(2n+2)h}, \quad \eta_{2n.h}, \quad \eta_{(2n-2)h},$$

mit

$$\eta_{[(2n+2)-i]h}, \quad \eta_{(2n-i)h}, \quad \eta_{[(2n-2)-i]h},$$

welche aus $\eta_{(2n+2)h}$, $\eta_{2n.h}$, $\eta_{(2n-2)h}$ durch Auslassung irgendwelcher i-Faktoren entstehen, so gelangt man zu den Produkten:

$$\vartheta_1^{(n)}\eta_{[(2n+2)-i]h}, \quad \vartheta_2^{(n)}\eta_{(2n-i)h}, \quad \vartheta_3^{(n)}\eta_{[(2n-2)-i]h};$$

sie enthalten nicht alle Symbole c_ϱ viermal;

2. die fehlenden c ergänzen wir durch Hinzufügung von x zu c und multiplizieren damit diese Produkte. So erhalten wir die Kovarianten:

$$\vartheta_1^{(n)}\eta_{[(2n+2)-i]h}\, c_{i_1x}\, c_{i_2x} \ldots\ldots,$$
$$\vartheta_2^{(n)}\eta_{(2n-i)h}\, c_{i_1x}\, c_{i_2x} \ldots\ldots\ldots,$$
$$\vartheta_3^{(n)}\eta_{[(2n-2)-i]h}\, c_{i_1x}\, c_{i_2x} \ldots\ldots\ldots,$$

ihnen entsprechen die Alkoholradikale;

3. diese Kovarianten falten wir mit weiteren Formen oder Kovarianten zu Invarianten; letztere sind die gesuchten Derivate der Kohlenwasserstoffverbindungen.

§ 9. Beispiele (Methanderivate).

Aus der Form c_{1x}^4

entsteht zunächst Methan $(c_1h)^4$,

und daraus durch Auslassung einiger Faktoren (c_1h)

$$(c_1h)^3,\quad (c_1h)^2,\quad (c_1h);$$

multipliziert man letztere mit

$$c_{1x},\quad c_{1x}^2,\quad c_{1x}^3,$$

so erhält man zunächst die Kovarianten

$$\underset{\text{Methyl}}{(c_1h)^3c_{1x}},\quad \underset{\text{Methylen}}{(c_1h)^2c_{1x}^2},\quad \underset{\text{Methenyl}}{(c_1h)c_{1x}^3};$$

faltet man diese mit

$$c_{lx},\quad j_x,\quad n_{ax},\quad (oh)o_x,\quad (nh)^2n_x,$$
$$c_{lx}^2,\quad j_x^2,\quad (oc_2)(c_2h)^3(\bar{o}c_3)(c_3h)^3\,o_x\bar{o}_x,$$
$$c_{lx}^3,\quad n_x^3,\quad o_x^2\cdot\bar{o}_x(\bar{o}h),$$

so bekommt man die Invarianten:

$(c_1h)^3(c_1cl)$ Monochlormethan oder Methylchlorid, (CH_3Cl),

$(c_1h)^3(c_1j)$ Methyljodid, (CH_3J),

$(c_1h)^3(c_1n_a)$ Methylnatrium, (CH_3Na),

$(c_1h)^3(c_1o)(oh)$ Methylalkohol, (CH_4O),

$(c_1h)^3(c_1n)(nh)^2$ Methylamin, (CH_5N),

$(c_1h)^2(c_1c_l)^2$ Dichlormethan oder Methylenchlorid, (CH_2Cl_2),

$(c_1h)^2(c_1j)^2$ Methylenjodid, (CH_2J_2),

$(c_1h)^2(c_1o)(oc_2)(c_2h)^3(c_1\bar{o})(\bar{o}c_3)(c_3h)^3$ Methylendimethyläther, $(C_3H_8O_2)$,

$(c_1h)(c_1c_l)^3$ Trichlormethan oder Methenylchlorid, $(CHCl_3)$ (Chloroform),

$(c_1h)(cn)^3$ Cyanwasserstoffsäure, (CHN),

$(c_1h)(c_1o)^2(c_1\bar{o})(\bar{o}h)$ Ameisensäure, (CH_2O_2).

§ 10. Kovarianten, welche zur Klasse $\vartheta_1^{(2)}$, $\vartheta_1^{(3)}$, $\vartheta_1^{(4)}$ gehören.

Diese Kovarianten sind:

1. Grades — $\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2c_{2x}$, Äthyl;
   $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^3c_{3x}$, $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)(c_3h)^3c_{2x}$, Propyl;
   $\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_4h)^2c_{4x}$, $\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)(c_4h)^3c_{3x}$, Butyl;
2. Grades — $\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)c_{2x}^2$, $\vartheta_1^{(3)}(c_2h)^2(c_2h)^2c_{1x}c_{2x}$, Äthylen;
   $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)c_{3x}^2$, $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)(c_3h)^2c_{2x}c_{3x}$,
   $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_3h)^3c_{2x}^2$, Propylen;

$\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_4h)c_{4x}^2$, $\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)(c_4h)^2c_{3x}c_{4x}$,
$\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_4h)^3c_{3x}^2$, Butylen;

3. Grades — $\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3c_{2x}^3$, $\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^2(c_2h)c_{1x}c_{2x}^2$, Äthenyl (Vinyl);
$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2c_{3x}^3$, $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)(c_3h)c_{2x}c_{3x}^2$, $\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_3h)^2c_{2x}^2c_{3x}$,
$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^2(c_2h)(c_3h)^2c_{1x}c_{2x}c_{3x}$, Propenyl (Glyceryl);
$\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2c_{4x}^3$, $\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)(c_4h)c_{3x}c_{4x}^2$,
$\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_4h)^2c_{3x}^2c_{4x}$, $\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)(c_3h)(c_4h)^2c_{2x}c_{3x}c_{4x}$,
Butenyl (Krotonyl).

Von diesen Kovarianten sind einige miteinander äquivalent oder isomer innerhalb der entsprechenden Klassen und daher gleichnamig. Zur Unterscheidung der Isomeren fügt man griechische Buchstaben bei, z. B. das erste Propenylisomer nennt man a^3-Propenyl, das zweite $a^2\beta$-Propenyl u. s. w.

In derselben Weise lassen sich Kovarianten höheren Grades in diesen und anderen ϑ-Klassen herstellen. Die Kovarianten 1. Grades heissen Alkyle, die 2. Grades Alkylene und die 3. Grades Alkenyle.

§ 11. Alkohole.

Durch Faltung mit der Kovariante $(oh)o_x$ (Hydroxyl) und ihren Potenzen erhält man die Invarianten:

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2o)(oh)$, Äthylalkohol;
$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_3o)(oh)$, α- oder primärer Propylalkohol;
$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)(c_3h)^3(c_2o)(oh)$, β- oder sekundärer Propylalkohol;
$\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_4h)^2(c_4o)(oh)$, α- oder primärer Butylalkohol;
$\vartheta_1^{(4)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)(c_4h)^3(c_3o)(oh)$, β- oder sekundärer Butylalkohol;
$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)(c_2o)(oh)(c_2\bar{o})(\bar{o}h)$, α^2-Äthylenalkohol;
$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)(c_3h)^2(c_2o)(oh)(c_3\bar{o})(\bar{o}h)$, $\alpha\beta$-Propylenalkohol;
u. s. w.

Je nach der Anzahl der Faktoren (oh), welche in den Alkoholen auftreten, unterscheidet man einwertige, zweiwertige u. s. w. Alkohole.

§ 12. Äther oder Alkoholanhydride.

Multipliziert man zwei einwertige Alkohole miteinander, und vertauscht man in dem Produkte passend gewählte Symbole o miteinander (Isomerenbildung), so spaltet sich der Faktor $(oh)^2$ ab. Der Rest heisst Alkoholanhydrid oder Äther.

Stimmen die beiden Faktoren überein, so heisst der Äther einfach, sind sie verschieden, so ist er gemischt.

Beispiele:

1. Wir multiplizieren die beiden α-Propylalkohole:

$$\vartheta_1^{(3)}\eta_{7h}(c_3o)(\underline{oh}) \quad \text{und} \quad \bar{\vartheta}_1^{(3)}\bar{\eta}_{7h}(\underline{\bar{c}_3\bar{o}})(\bar{o}\bar{h})$$

und spalten aus dem Produkte, nach Vertauschung zweier Symbole o in den unterstrichenen Klammerfaktoren, den Faktor $(\bar{o}h)^2$ ab; der Rest wird $\alpha\alpha_1$-Propyläther:

$$\vartheta_1^{(3)}\eta_{7h}(c_3o)(\bar{c}_3o)\bar{\eta}_{7h}\bar{\vartheta}_1^{(3)}$$

oder: $$\vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_3h)^2(c_3o)(\bar{c}_3o)(\bar{c}_3h)^2(\bar{c}_2h)^2(\bar{c}_1h)^3\bar{\vartheta}_1^{(3)}.$$

2. Wir multiplizieren Äthylalkohol mit α-Propylalkohol:

$$\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(c_2o)(\underline{oh}) \quad \text{und} \quad \bar{\vartheta}_1^{(3)}\bar{\eta}_{7h}(\underline{\bar{c}_3\bar{o}})(\bar{o}\bar{h}),$$

und spalten aus dem Produkte, nach Vertauschung zweier Symbole o in den unterstrichenen Klammerfaktoren, den Faktor $(\bar{o}h)^2$ ab; der Rest wird α-Äthylpropyläther:

$$\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(c_2o)(\bar{c}_3o)\bar{\eta}_{7h}\vartheta_1^{(3)}$$

oder: $$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2o)(\bar{c}_3o)(\bar{c}_3h)^2(\bar{c}_2h)^2(\bar{c}_1h)^3\bar{\vartheta}_1^{(3)}.$$

Multipliziert man einen zweiwertigen Alkohol mit zwei einwertigen Alkoholen, dann kann man nach passender Vertauschung von Symbolen o den Faktor $(oh)^2$ zweimal abspalten; es entsteht wieder Äther.

Beispiele:

1. Wir multiplizieren α^2-Äthylenalkohol mit dem Quadrat Äthylalkohol:

$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)(c_2o)(\underline{oh})(c_2o')(\underline{o'h}).[(o''h)(\underline{c_2o''})(\bar{c}_2h)^2(\bar{c}_1h)^3\bar{\vartheta}_1^{(2)}]^2$$

und spalten zweimal aus dem Produkte, nach Vertauschung zweier Paare von Symbolen o, den Faktor $(o''h)^2$; so erhalten wir:

$$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}(c_2o)(c_2o')(\bar{c}_2o)(\bar{c}_2o')[\bar{\eta}_{5h}\bar{\vartheta}_1^{(2)}]^2$$

Äthylidendiäthyläther.

2. Wir multiplizieren $\alpha\beta$-Äthylenalkohol mit dem Quadrat Äthylalkohol:

$$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^2(c_2h)^2(c_1o)(\underline{oh})(c_2o')(\underline{o'h}).[(o''h)(\underline{c_2o''})(\bar{c}_2h)^2(\bar{c}_1h)^3\bar{\vartheta}_1^{(2)}]^2$$

und spalten zweimal aus dem Produkte, nach Vertauschung zweier Paare von Symbolen o, den Faktor $(o''h)^2$, so erhalten wir:

$$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}(c_1o)(c_2o')(\bar{c}_2o)(\bar{c}_2o')[\bar{\eta}_{5h}\bar{\vartheta}_1^{(2)}]^2$$

Äthylendiäthyläther.

§ 13. Faltung mit Karboxyl $q_x = (co)^2(co_1)(o_1h)c_x$.

Im § 10 haben wir die Alkoholradikale gebildet. Unter ihnen befanden sich zum Beispiel:

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}c_{2x}^2$, α-Äthylen,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}c_{1x}c_{2x}$, β-Äthylen,

$\vartheta_1^{(3)}\eta_{7h}c_{3x}$, a-Propyl,

$\vartheta_1^{(1)}\eta_{2h}c_{1x}^2$, Methylen.

Faltet man sie mit Karboxyl:

$$q_x = (co)^2(co_1)(o_1h)c_x$$

oder mit ihren Potenzen, so bekommt man die organischen Säuren:

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}[(c_2c)(co)^2(co_1)(o_1h)]^2$, Äthylidenbernsteinsäure,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}(c_1c)(co)^2(co_1)(o_1h)(c_2\bar{c})(\bar{c}\,\bar{o})^2(\bar{c}\,\bar{o}_1)(\bar{o}_1h)$, Athylenbernsteinsäure,

$\vartheta_1^{(3)}\eta_{7h}(c_3c)(co)^2(co_1)(o_1h)$, normale Buttersäure,

$\vartheta_1^{(1)}\eta_{2h}[(c_1c)(co)^2(co_1)(o_1h)]^2$, Malonsäure.

§ 14. Faltung mit Karboxyl $q_x = (co)^2(co_1)(o_1h)c_x$ und Hydroxyl $p_x = (oh)o_x$.

Die im § 10 erwähnten Alkoholradikale lassen sich ausser mit Karboxyl auch mit Hydroxyl $p_x = (oh)o_x$ falten; es entstehen ebenfalls organische Säuren.

Beispiele:

Faltet man die Kovarianten:

$(c_1h)^2c_{1x}^2$, Methylen,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)(c_2h)^2c_{1x}^2c_{2x}$, $\alpha\beta^2$-Äthenyl,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)(c_2h)c_{1x}^2c_{2x}^2$, $\alpha^2\beta^2$-Äthanradikal 4. Grades (Acetylen),

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^2(c_2h)c_{1x}c_{2x}^2$, $\alpha^2\beta$-Äthenyl,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)c_{2x}^2$, α^2-Äthylen,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^2(c_2h)^2c_{1x}c_{2x}$, $\alpha\beta$-Äthylen,

mit den Produkten

$(oh)o_x\cdot(co_1)^2(co_2)(o_2h)c_x$,

$(oh)o_x\cdot(co_1)^2(co_2)(o_2h)c_x\cdot(c'o_3)^2(c'o_4)(o_4h)c'_x$,

$(oh)o_x\cdot(o'h)o'_x\cdot(co_1)^2(co_2)(o_2h)c_x\cdot(c'o_3)^2(c'o_4)(o_4h)c'_x$,

$(oh)o_x\cdot(o'h)o'_x\cdot(co_1)^2(co_2)(o_2h)c_x$,

$(oh)o_x\cdot(co')^2(co_2)(o_2h)c_x$,

$(oh)o_x\cdot(co_1)^2(co_2)(o_2h)c_x$,

so bekommt man folgende Säuren:

$(c_1h)^2(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(co_2)(o_2h)$ Glykolsäure,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{3h}(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(co_2)(o_2h)(c_2c')(c'o_3)^2(c'o_4)(o_4h)$,

Äpfelsäure oder Oxybernsteinsäure.

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{2h}(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(co_2)(o_2h)(c_2o')(o'h)(c_2c')(c'o_3)^2(c'o_4)(o_4h)$,
Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{3h}(c_1o)(oh)(c_2o')(o'h)(c_2c)(co_1)^2(co_2)(o_2h)$, Glycerinsäure,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}(c_2o)(oh)(c_2c)(co_1)^2(co_2)(o_2h)$, Athylidenmilchsäure,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}(c_1o)(oh)(c_2c)(co_1)^2(co_2)(o_2h)$, Äthylenmilchsäure.

Je nach der Anzahl der Faktoren (oh), welche in den Formeln auftreten, unterscheidet man einwertige, zweiwertige u. s. w. organische Säuren und nach der Anzahl der Symbole q einbasische, zweibasische u. s. w.

Glykolsäure ist zweiwertig und einbasisch,
Äpfelsäure ist dreiwertig und zweibasisch,
Weinsäure ist vierwertig und zweibasisch,
Glycerinsäure ist dreiwertig und einbasisch,
Äthylidenmilchsäure und Äthylenmilchsäure sind zweiwertig und einbasisch.

§ 15. Anhydride organischer Säuren.

Ebenso wie wir aus Alkoholen durch Abspaltung von Wasser $(oh)^2$ Äther erhielten, so gelangen wir von organischen Säuren ausgehend zu ihren Anhydriden.

Beispiele.

1. Wir multiplizieren die beiden normalen Buttersäuren:

$\vartheta_1^{(3)}\eta_{7h}(c_3c)(co)^2(co_1)(o_1h)$ und $\bar{\vartheta}_1^{(3)}\bar{\eta}_{7h}(\bar{c}_3\bar{c})(\bar{c}\bar{o})^2(\bar{c}\bar{o}_1)(\bar{o}_1h)$

und spalten aus dem Produkte, nach Vertauschung zweier Symbole o in den unterstrichenen Klammerfaktoren, den Faktor $(\bar{o}_1h)^2$; so entsteht:

$$\vartheta_1^{(1)}\eta_{7h}(c_3c)(co)^2(co_1)(\bar{c}o_1)(\bar{c}\bar{o})^2(\bar{c}_3\bar{c})\bar{\eta}_{7h}\bar{\vartheta}_1^{(3)},$$

Normalbuttersäureanhydrid.

2. Spaltet man aus der Äpfelsäure

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{3h}(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(co_2)(o_2h)(c_2c')(c'o_3)^2(c'o_4)(o_4h)$,

nach Vertauschung zweier Symbole o in den unterstrichenen Klammerfaktoren, den Faktor $(o_4h)^2$, so bekommt man

$$\vartheta_1^{(2)}\eta_{3h}(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(co_2)(c'o_2)(c'o_3)^2(c_2c')$$

Apfelsäureanhydrid.

§ 16. Radikale organischer Säuren.

Ersetzt man in organischen Säuren von q herrührende Klammerfaktoren $(co)(oh)$ durch c_x, so bekommt man ihre Radikale.

Beispiele.

$$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}(c_2c)(co)^2(co_1)(o_1h)(c_2c')(c'o')^2c'_x,$$

Äthylidenbernsteinsäureradikal 1. Grades,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}[(c_2c)(co)^2c_x]^2$ Äthylidenbernsteinsäureradikal 2. Grades,

$(c_1h)^2(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2c_x$, Glykolsäureradikal,

$$\vartheta_1^{(2)}\eta_{3h}(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(co_2)(o_2h)(c_2c')(c'o_3)^2c'_x,$$

Äpfelsäureradikal 1. Grades,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{3h}(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(c_2c')(c'o_3)^2c_xc'_x$, Äpfelsäureradikal 2. Grades,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{3h}(c_1o)(oh)(c_2o')(o'h)(c_2c)(co_1)^2c_x$, Glycerinsäureradikal,

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}(c_1o)(oh)(c_2c)(co_1)^2c_x$, Äthylenmilchsäureradikal.

§ 17. Metallorganische Verbindungen.

Durch Faltung von Alkohol- und Säureradikalen mit Formen, welche Metalle darstellen, und ihren Oxyden $[(ko)o_x, (n_ao)o, \ldots.]$ erhält man metallorganische Verbindungen.

Beispiele:

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)^2(c_2n_a)$, Natriumäthyl,

$[\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^3(c_2h)(c_2z_n)]^2$, Zinkäthyl,

$(c_1h)^3(c_1o)^2(c_1o_1)(o_1k)$, Kaliumacetat,

$(c_1h)^2(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(co_2)(o_2k)$, Kaliumglykolat,

$(c_1c_2)(c_1o_1)^2(c_1o_2)(o_2k)(c_2o_3)^2(c_2o_4)(o_4k)$, Kaliumoxalat,

$[(c_1h)^3(c_1c)(co)^2(co_1)(o_1c_a)]^2$, Calciumacetat,

$[(c_1h)^2(c_1o)(oh)(c_1c)(co_1)^2(co_2)(o_2c_a)]^2$, Calciumglykolat,

$(cc_1)(co)^2(co_1)(o_1c_a)(c_1o_2)^2(c_1o_3)(o_3c_a)$, Calciumoxalat,

$(c_1h)^2(c_1n)(nh)^2(c_1c)(co)^2(co_1)(o_1k)$, amidoessigsaures Kalium.

§ 18. Amidosäuren.

Faltet man Alkoholradikale ausser mit q_x auch mit dem Amidoradikal $(nh)^2n_x$, so erhält man Amidosäuren.

Beispiele.

Durch Faltung der Kovarianten:

$(c_1h)^2c_{1x}{}^2$, Methylen,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)(c_2h)^2c_{1x}{}^2c_{2x}$, $\alpha\beta^2$-Äthenyl

mit dem Karboxyl q_x und dem Amidoradikal $(nh)^2n_x$ erhält man:

$(c_1h)^2(c_1n)(nh)^2(c_1c)(co)^2(co_1)(o_1h)$, Amidoessigsäure,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)(c_2h)^2(c_1n)(nh)^2(c_1c)(co)^2(co_1)(o_1h)(c_2c')(c'o')^2(c'o_1')(o_1'h)$,

Amidobernsteinsäure.

§ 19. Amide und Aminsäuren.

Faltet man Säureradikale mit dem Amidoradikal $(nh)^2 n_x$, so bekommt man Amide, wenn kein Faktor (oh) in Karboxylgruppen übrig bleibt. Wenn hingegen noch einige Faktoren (oh) in Karboxylgruppen vorhanden sind, so entstehen Aminsäuren.

Beispiele.

$(c_1h)^3(c_1c)co)^2(cn)(nh)^2$, Acetamid,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^2(c_2h)^2(c_1c)(co)^2(cn)(nh)^2(c_2c')(c'o')^2(c'n')(n'h)^2$, Succinamid,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)^2(c_2h)^2(c_1c)(co)^2(cn)(nh)^2(c_2c')(c'o')^2(c'o'_1)(o'_1h)$, Succinaminsäure,

$\vartheta_1^{(2)}(c_1h)(c_2h)^2(c_1n)(nh)^2(c_1c)(co)^2(co_1)(o_1h)(c_2c')(c'o)^2(c'n')(n'h)^2$,

Amidosuccinaminsäure oder Asparagin.

§ 20. Ketone und Aldehyde.

Durch Faltung von primären Alkylen (α-Alkoholradikalen 1. Grades) mit der quadratischen Kovariante $(co)^2 c_x^2$ entstehen Ketone.

Beispiele.

1. Faltet man $[(c_1h)^3 c_{1x}]^2$, so erhält man:

$$(c_1h)^3(c_1c)(co)^2(cc_2)(c_2h)^3 \quad \text{oder} \quad \vartheta_1^{(3)}(c_1h)^3(c_2o)^2(c_3h)^3,$$

Dimethylketon oder Propylketon.

2. Faltet man $\vartheta^{(2)}\eta_{5h}c_{2x}.(c_3h)^3c_{3x}$, so erhält man:

$$\vartheta_1^{(2)}\eta_{5h}(c_2c)(co)^2(cc_3)(c_3h)^3 \quad \text{oder} \quad \vartheta_1^{(4)}\eta_{8h}(c_3o)^2,$$

Äthylmethylketon oder Butylketon.

Durch Faltung von α^2-Alkylenen (α^2-Alkoholradikale 2. Grades) mit der quadratischen Form o_x^2 entstehen Aldehyde.

Beispiele.

1. Faltet man $\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}c_{2x}^2$, so bekommt man:

$\vartheta_1^{(2)}\eta_{4h}(c_2o)^2$, Äthylaldehyd.

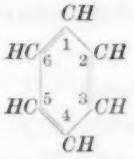
2. Faltet man $\vartheta_1^{(3)}\eta_{6h}c_{3x}^2$, so bekommt man:

$\vartheta_1^{(3)}\eta_{6h}(c_3o)^2$, Propylaldehyd.

§ 21. Invarianten mit geschlossenen Reduzenten (aromatische Verbindungen).

In den aromatischen Verbindungen giebt es im Verhältnis zum Kohlenstoff sehr wenig Wasserstoff, und doch verhalten sich diese Verbindungen in fast allen Reaktionen wie gesättigte. Infolgedessen muss man voraussetzen, dass die Kohlenstoffatome hier neue Verbindungen eingegangen sind. Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das

Benzol (C_6H_6), in welchem von den 24 Verbindungseinheiten der sechs C-Atome 18 sich gegenseitig gesättigt haben, während die sechs übrigen mit Wasserstoff gebunden sind. Kekulé hat diese Kohlenwasserstoffgruppe durch folgende Konstitutionsformel dargestellt[1]):



Die Verbindungen der C-Atome in dieser Formel (Benzolring) können wir durch das symbolische Produkt:

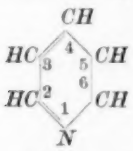
$$\Theta^{(6)} = (c_1c_2)(c_2c_3)^2(c_3c_4)(c_4c_5)^2(c_5c_6)(c_6c_1)^2$$

bezeichnen; dann lautet die Formel des Benzols in unseren Bezeichnungen so: $\Theta^{(6)}(c_1h)(c_2h)(c_3h)(c_4h)(c_5h)(c_6h)$
oder kurz $\Theta^{(6)}\eta_{|6h}$.

Ebenso bezeichnen wir Di-, Tetra-, Hexahydrobenzole durch die Formeln: $\Theta_1^{(6)}\eta_{|8h}$, $\Theta_2^{(6)}\eta_{|10h}$; $\Theta_3^{(6)}\eta_{|12h}$.

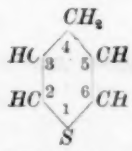
Ausser Verbindungen, deren Moleküle in der ringförmig geschlossenen Kette nur C-Atome enthalten, und welche davon homo- und isocyklische heissen, kennt man in der Chemie auch solche, bei denen die ringförmig geschlossene Kette des Moleküls neben C-Atomen noch andere Atome enthält, und welche daher heterocyklische Verbindungen heissen; zu ihnen zählt man auch solche Verbindungen, welche in der ringförmig geschlossenen Kette weniger als sechs verschiedene Atome enthalten; die heterocyklischen Verbindungen verhalten sich fast vollkommen wie homocyklische.

Die Verbindungen:



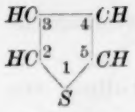
Pyridin

Pyron

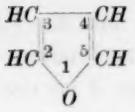


Penthiophen

[1]) Manche Chemiker stellen diese Gruppe durch die Figur dar:



Thiophen



Furan

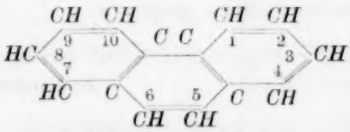
können wir durch die symbolischen Formeln darstellen:

$$\Theta_N{}^{(5)}\eta_{5h}, \quad \Theta_O{}^{(5)}\eta_{4h}(c_4o)^2, \quad \Theta_{S_2}{}^{(5)}\eta_{6h}, \quad \Theta_{S_2}{}^{(4)}\eta_{4h}, \quad \Theta_O{}^{(4)}\eta_{4h}.$$

Ebenso kann man komplizierte Verbindungen mit zwei, drei, . . . zusammengesetzten Benzolringen als symbolische Produkte bezeichnen:

Naphtalin, $(C_{10}H_8)$.

Anthracen, $(C_{14}H_{10})$



Phenanthren $(C_{14}H_{10})$.

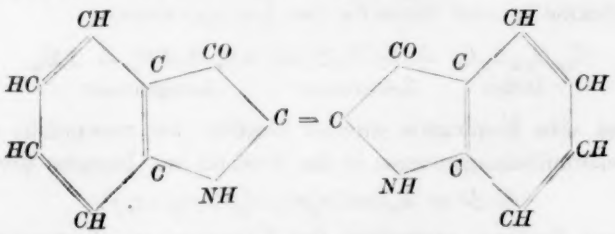
$$\Theta^{(6)(6)}\eta_{8h}, \quad \Theta^{(6)}\eta_{4h}(c_2c)(ch)(c_3c')(c'h)(c\bar{c}_2)(c'\bar{c}_3)\bar{\eta}_{4h}{}^{(6)}\bar{\Theta}^{(6)}, \quad \Theta^{(6)(6)(6)}\eta_{10h}$$

Die Prozesse, welche wir bei aliphatischen Verbindungen ausgeführt haben, lassen sich ebenso bei aromatischen ausführen.

Kapitel III.

§ 22. Die Anwendung der symbolischen Methoden auf die Indigoformel.

Die Konstitutionsformel des Indigo lautet:



Sie ist in invarianttheoretischen Bezeichnungen das Produkt

$$I = \Theta^{(6)}\eta_{4h}(c_2c)(co)^2(cc_o)(c_on)(nh)(nc_3)(c_o\bar{c}_o)^2(\bar{c}_3\bar{n})(\bar{n}\bar{h})(\bar{c}_o\bar{n})(\bar{c}\bar{c}_o)(\bar{c}\bar{o})^2(\bar{c}\bar{c}_2)\bar{\eta}_{4h}\bar{\Theta}^{(6)}.$$

Wir stellen uns die Aufgabe, dieses symbolische Produkt in einfache symbolische Produkte überzuführen.

Das Produkt I ist das Resultat der Faltung von Kovarianten:

$$K_0 = \Theta^{(6)} \eta_{4h} c_{2x} c_{3x}, \qquad \bar{K}_0 = \bar{\Theta}^{(6)} \bar{\eta}_{4h} \bar{c}_{3x} \bar{c}_{2x}$$

mit der Kovariante:

$$K = c_x n_x (co)^2 (cc_o)(c_o n)(nh)(c_o \bar{c}_o)^2 (\bar{n}h)(\bar{c}_o \bar{n})(\bar{c}\bar{c}_o)(\bar{c}\bar{o})^2 \bar{n}_x \bar{c}_x.$$

Die Kovariante K ist wieder das Resultat von zweifacher Faltung der Kovariante:

$$A = c_x n_x (co)^2 (cc_o)(c_o n)(nh) c_{oy}{}^2$$

mit sich selbst in Bezug auf y (die Hessesche Form von A). Es handelt sich zunächst um die Transformation von A. Um diesen Zweck zu erreichen, multiplizieren wir A mit einem anderen symbolischen Produkt, welches wir so wählen, dass der Faktor $h_y{}^2$ austritt; dann verwandelt sich I in das Quadrat einer einfachen Form.

Das Produkt, welches dazu passt, ist

$$\underset{\text{Kohlendioxyd}}{(c'o_1)^2} \underset{\text{Wasser}}{(c'o_2)^2 \cdot (h'_1 o_3)^2} \equiv \underset{\text{Kohlensäure}}{(c'o_1)^2 (c'o_2)(ho_2)(c'o_3)(ho_3)},$$

oder das Produkt $(ho_3)\, o_3 \xi$, wenn wir durch (ξ_x) die Kovariante

$$(c'o_1)^2 (c'o_2)(ho_2)\, c'_x$$

bezeichnen.

Durch Multiplikation mit A erhalten wir das Produkt

$$c_x n_x (co)^2 (cc_o)(c_o n)(nh) c_{oy}{}^2 \cdot (ho_3)\, o_3 \xi;$$

durch einen Isomerenbildungsprozess geht dies in den Ausdruck

$$c_x n_x (co)^2 (cc_o)(c_o n)^2 (c_o o_3)\, o_o \xi \cdot h_y{}^2$$

über; durch Auslassung von $h_y{}^2$ und Vertauschung von c_o mit o_3 erhalten wir das Produkt:

$$B = c_x n_x (co)^2 (cc_o)(c_o n)(c_o o_3)(o_3 n) c_{o\xi}.$$

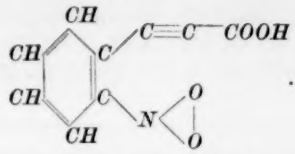
Die bisherigen Operationen entsprechen der Verwandlung von einem Indigomoleküle in zwei Moleküle der Isatogensäure:

$$\underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2\underset{\text{Kohlensäure}}{CO_3H_2} = 2\underset{\text{Isatogensäure}}{C_9H_5NO_4} + 2H_2.$$

B ist eine Kovariante zweiten Grades; wir verwandeln sie durch einen Isomerenbildungsprozess in das Produkt von linearen Kovarianten:

$$C \cdot D = n_x (on)(o_3 n)(oo_3) \cdot c_x c_{o\xi} (cc_o)^3.$$

Diesem Prozesse entspricht der Übergang von Isatogensäure zur *o*-Nitrophenylpropiolsäure. Diese letzte Säure hat folgende Konstitutionsformel:



Das entsprechende symbolische Produkt entsteht durch die zweite Überschiebung der Kovariante K_0 mit CD.

Multipliziert man die Kovariante:

$$D = c_x c_\varrho \xi (cc_o)^3$$

mit dem Faktor $(b_x h)(b_{1r} h)$, so bekommt man das Produkt

$$c_x c_x \xi (cc_o)^3 (b_r h)(b_{1r} h).$$

Von diesem Produkte gehen wir durch einen Isomerenbildungsprozess zu den Produkten

$$c_x c_o \xi (cc_o)(ch)(c_o h)(cb_r)(cb_{1r})$$

und

$$c_x c_o \xi (cc_o)^2 (ch)(c_o h) \cdot (b_r b_{1r})$$

über. Durch Auslassung des Faktors $(b_r b_{1r})$ aus dem letzten Ausdrucke entsteht die Kovariante:

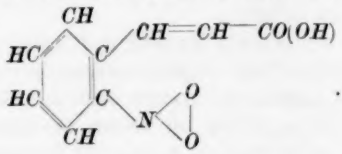
$$E = c_x c_{o\xi} (cc_o)^2 (ch)(c_o h) \cdot$$

Faltet man die Kovariante K_0 mit dem Produkte der linearen Kovarianten

$$C \cdot E,$$

so erhält man Orthonitrozimmtsäure:

$$\Theta^{(6)} \eta_{4h} (c_2 c)(ch)(cc_o')^2 (c_o h)(c_o c')(c' o_1)^2 (c' o_2)(h o_2)(c_3 n)(on)(o_3 n) o o_3),$$



Referate.

132. Argon und seine Begleiter von W. Ramsay und M. W. Travers (Proc. of the Royal Soc. 15. Nov. 1900). „Die Entdeckung des Kryptons und des Neons wurde der Königlichen Gesellschaft zu Beginn des Sommers 1898 angekündigt; später wurde gefunden, das atmosphärische Luft ein schweres Gas enthält, das Xenon genannt wurde. Im Herbst desselben Jahres wies Herr Baly auf die Anwesenheit von Heliumlinien im Spektrum des Neons hin, in Bestätigung einer schon von Prof. Kayser in Bonn und Dr. Friedländer in Berlin gemachten Beobachtung.

Gleichzeitig glaubten wir, ein Gas erhalten zu haben, dessen Spektrum von dem des Argons verschieden war, obwohl es annähernd die gleiche Dichte zeigte; wir nannten dies Gas Metargon. Es ist gegenwärtig erwiesen, dass die Anwesenheit des sogenannten Metargons auf den Umstand zurückzuführen ist, dass der von uns zur Entfernung des Sauerstoffs aus dem damals vorliegenden Gemenge benutzte Phosphor kohlenstoffhaltig war. Wurde dies Gemisch mit Sauerstoff behandelt, so zeigte es darauf ein Spektrum, welches teilweise mit dem des Kohlenoxyds identisch war, sich von ihm aber durch die Anwesenheit vieler Cyanlinien unterschied. Wir sind ausser Zweifel, dass das sogenannte Metargon, dessen Spektrum nur bei hohen Drucken und nach der Anwendung von unreinem Phosphor sichtbar wird, irgend einer Kohlenstoffverbindung zuzuschreiben ist. Trotz vielfacher Versuche ist es nicht gelungen, grössere Mengen irgend eines Gases herzustellen, welches dies zusammengesetzte Spektrum giebt. Man kann es nur mit einem Gemenge von Kohlenoxyd und Cyan erhalten.

Um die dichteren Bestandteile Krypton und Xenon zu gewinnen, liessen wir eine grössere Menge flüssiger Luft langsam verdampfen; der Rückstand wurde von Stickstoff und Sauerstoff befreit und bestand dann aus einem Gemisch von Xenon, Krypton und Argon; letzte es bildete bei weitem den grössten Anteil. Dieses Gemisch wurde verflüssigt, indem man es in eine mit flüssiger Luft gekühlten Kolben treten liess; als die Temperatur stieg, liess sich die Hauptmenge des Argons beseitigen, und Krypton nebst Xenon blieben zurück. Durch viele Wiederholungen dieses Verfahrens gelangten wir schliesslich zu einer vollständigen Trennung der drei Gase voneinander. Während Krypton bei der Temperatur der flüssigen Luft noch einen erheblichen Dampfdruck hat, ist der des Xenons kaum merklich. Hierdurch war ein Mittel gegeben, die beiden Gase zu trennen; in der ausführlichen Mitteilung werden die hierfür erforderlichen Operationen vollständig beschrieben werden.

Neon wurde auf einem anderen Wege gewonnen. Wenn die Luftverflüssigungsmaschine arbeitet, so bestehen die entweichenden Gase zum grössten Teil aus Stickstoff. Dieser wurde mit Hilfe der flüssigen Luft, welche die Maschine lieferte, verflüssigt. Durch diese Flüssigkeit wurde dann ein Strom Luft geblasen, bis einiges Gas sich gebildet hatte. Dieses Gas wurde besonders gesammelt

und durch Leiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit; es enthielt die Hauptmenge des Neons und des Heliums, die in der Luft enthalten sind. Der nachbleibende flüssige Stickstoff diente wieder zum Kühlen des neonhaltigen Stickstoffs aus der Maschine.

Nachdem wir eine grössere Menge dieses „leichten Stickstoffs" erhalten hatten, wurde der Stickstoff in gewöhnlicher Weise daraus entfernt und das nachbleibende, mit Neon und Helium vermengte Argon wurde verflüssigt. Durch fraktionierte Destillation konnte der grösste Teil des Heliums und Neons abgetrennt werden, indem das Argon nachblieb. Um Helium von Neon zu trennen, wurden mannigfaltige Versuche gemacht. So versuchten wir Fraktionierung durch Lösung in flüssigem Sauerstoff und systematische Diffusion; doch war es uns nicht möglich, die Dichte des Neons über 9·16 zu bringen, und das Spektrum zeigte immer noch die Heliumlinien. Erst nachdem mittels eines Apparats, den einer von uns (M. W. T.) erfunden und gebaut hat, flüssiger Wasserstoff in grösserer Menge hergestellt werden konnte, gelang die Trennung. Das Neon ging bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs in den flüssigen, vielleicht festen Zustand über, während das Helium gasförmig blieb. Einige Fraktionierungen ergaben reines Neon; das Helium in reinem Zustande aus dem Gemenge zu gewinnen, haben wir nicht unternommen.

Dass die gewonnenen Gase alle einatomig sind, wurde durch das Verhältnis der speziellen Wärmen mittels der Methode von Kundt erwiesen. Andere physikalische Eigenschaften, die wir untersucht haben, sind die Brechungsvermögen, die Dichten, die Kompressibilitäten bei zwei verschiedenen Temperaturen, ferner beim Argon, Krypton und Xenon die Dampfdrucke und die spezifischen Flüssigkeitsvolume beim Siedepunkt. Die Ergebnisse sind:

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Brechungsvermögen (Luft = 1)	0·1238	0·2345	0·968	1·449	2·364
Gasdichte ($O = 16$)	1·98	9·97	19·96	40·88	64
Siedepunkt bei 760 mm	?	?	86·9° abs.	121·33° abs.	163·9° abs.
Kritische Temperatur	?	unter 68° abs.	155·6° abs.	210·5° abs.	287·7° abs.
Kritischer Druck	?	?	40·2 m	41·24 m	43·5 m
Dampfdruckverhältnis	?	?	0·0350	0·0467	0·0675
Gew. von 1 cm Flüssigkeit	?	?	1·212 g	2·155 g	3·52 g
Molekularvolum	?	?	32·92	37·84	36·40

Die Kompressibilitäten dieser Gase zeigen gleichfalls bemerkenswerte Eigentümlichkeiten. Sie wurden bei den Temperaturen 11·2 und 237·3° gemessen. Der Wert von PV ist für ein vollkommenes und ideales Gas bei 11·2° gleich 17·71 cm; bei 237·3° ist er 31800. Dies gilt natürlich unter der Voraussetzung, dass das Produkt vom Drucke unabhängig ist. Nun nimmt beim Wasserstoff dieses Produkt mit steigendem Druck langsam zu; bei Stickstoff sinkt es nach Amagat erst schwach und steigt dann wieder an. Bei Helium zeigt sich ein stärkeres Anwachsen als bei Wasserstoff; Argon dagegen ergiebt anfangs eine sehr starke Abnahme, auf welche bei sehr hohen Drucken eine schwache Zunahme folgt. Doch wird noch selbst bei 100 Atm. der theoretische Wert noch nicht erreicht. Krypton ergiebt eine noch deutlichere Abnahme bei steigendem Druck, und Xenon eine sehr plötz-

liche. Die Ergebnisse bei der höheren Temperatur sind noch viel schwieriger zu erklären, während Stickstoff seinen fast konstanten Wert für PV beibehält, nimmt Helium schnell ab und steigt dann wieder, und die gleiche Eigenschaft zeigt sich bei den anderen Gasen. Doch giebt keines von ihnen ein Produkt, welches das erreicht, das sich der Annahme einer proportionalen Zunahme des Wertes mit der absoluten Temperatur berechnet.

Diese letzten Ergebnisse müssen als vorläufige angesehen werden; doch zeigen sie, dass weitere Forschungen in dieser Richtung interessante Resultate in Aussicht stellen.

Die Spektra dieser Gase sind von Herrn E. C. C. Baly genau mittels eines Rowlandschen Gitters gemessen worden; die Ergebnisse werden in kurzem veröffentlicht werden. Hier soll erwähnt werden, dass das Licht der Neonröhre äusserst glänzend orangerot ist und mit dem einer Flamme die grösste Ähnlichkeit hat; es ist durch eine Menge gelber und gelbroter Linien gekennzeichnet. Das Licht des Kryptons ist blassviolett, das des Xenons himmelblau. Die ausführliche Abhandlung enthält Tafeln, welche die glänzendsten Linien des sichtbaren Spektrums zeigen.

Dass diese Gase eine Reihe der periodischen Tabelle zwischen Fluor und Natrium bilden, ist durch drei Gründe belegt:

1. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volum ist 1·66.

2. Werden die Dichten gleich den Atomgewichten gesetzt, wie dies bei Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff geschieht, so findet sich in der periodischen Tabelle kein Platz für die neuen Elemente. Die Gruppe der Elemente, in welche sie sich einordnen, ist die folgende:

Wasserstoff	Helium	Lithium	Beryllium
1	4	7	9
Fluor	Neon	Natrium	Magnesium
18	20	23	24
Chlor	Kalium	Argon	Calcium
35·5	39	40	40
Brom	Krypton	Rubidium	Strontium
80	82	85	87
Jod	Xenon	Cäsium	Barium
127	128	133	137

(Über die Stellung des Wasserstoffs als erstes Glied der Fluorgruppe, vergl. O. Masson, Chem. News **73**, 283. 1896.)

3. Die Elemente zeigen Abstufungen ihrer Eigenschaften, wie Brechungskoëffizienten, Atomvolum, Schmelzpunkt, Siedepunkt, welche sich der periodischen Darstellung einordnen. Einige entsprechende Diagramme sind in der ausführlichen Abhandlung mitgeteilt. So finden sich die Brechungsäquivalente an den unteren Spitzen der absteigenden Kurven, die Atomvolume an passender Stelle in den aufsteigenden Zweigen. Die Schmelz- und Siedepunkte liegen wie die Atomrefraktionen in den unteren Kurventeilen.

Bei dem Vorhandensein derartiger Regelmässigkeiten, die sich denen der anderen Elemente anschliessen, hatten wir gehofft, dass die einfache molekulare Beschaffenheit dieser Gase einiges Licht auf die wunderlichen Unregelmässigkeiten

der periodischen Tabelle werfen würde. Diese Hoffnung hat sich als trügerisch erwiesen. Wir sind ausser Stande gewesen, irgend eine der Eigenschaften eines dieser Gase auf Grund der Kenntnis der Eigenschaften der anderen genau vorauszusagen; alles was, gemacht werden konnte, war ein angenähertes Raten. Das Rätsel der periodischen Tabelle ist also noch zu lösen. *W. O.*

---

133. Das Westonelement von Ernst Cohen, vorgelegt von Bakhuis Roozeboom (Verl. Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, Oktober, 363—365. 1900). Die Mitteilung bezieht sich auf die Abhandlung von Cohen über die Metastabilität des Westonkadmiumelements und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement (**34**, 621—631), in welcher der Verf. darlegt, dass die nach der Angabe der Reichsanstalt und der European Weston Elektrikal Instrument Co. aufgebauten Elemente metastabile Gebilde seien, welche sich freiwillig in einen stabilen Zustand verwandeln können. Aus den Versuchen, die zu der Annahme dieser Ansicht geführt haben, ergiebt sich jedoch, dass die Frage noch nicht widerspruchsfrei entschieden ist. Vielmehr sprechen die mitgeteilten elektrischen Messungen dafür, dass das vermeintliche stabile α-Amalgam (in den Elementen II und II^a) eine mit Verlust von freier Energie verbundene Zustandsänderung erfahren kann. Denn ein Westonelement mit dem stabilen Amalgam als Anode hat bei 0° eine höhere elektromotorische Kraft (1·0231) als ein nach den Angaben der Reichsanstalt aufgebautes. Ferner haben Kombinationen des Typus: *Cd* | verd. Kadmiumsulfat | *Cd*-Amalgam 14·3% nach S. 624 und 626 in dem Gebiet zwischen 0—25° eine höhere elektromotorische Kraft, wenn sie das metastabile, als wenn sie das stabile Amalgam enthalten. Das Verschwinden des stabilen Amalgams ist demnach mit einem grösseren, das Entstehen von Kadmiumamalgam (oder richtiger die Aufnahme von Kadmium durch 14·3% Amalgam) mit einem geringeren Arbeitsgewinn verbunden.

Diesen dem Verf. vom Ref. mitgeteilten Einwänden steht jedoch noch die Thatsache gegenüber, dass das metastabile Amalgam in einem mit Petroleum beschickten Dilatometer bei 0° eine Volumverminderung zeigt. Der Verf. wird daher seine weiteren Folgerungen über die Brauchbarkeit des Westonelements erst nach Abschluss ergänzender Untersuchungen ziehen. *W. Böttger.*

---

134. Über die Elektrizitätszerstreuung in ultraviolett durchstrahlter Luft von P. Lenard (Ann. d. Physik. (4) **3**, 298—319. 1900). Verf. untersucht näher die von ihm früher (**34**, 125) nachgewiesene elektrische Wirkung ultravioletter Strahlen von recht kurzer Wellenlänge auf die von ihnen durchsetzte und sie absorbierende Luft. Durch die der Luft erteilte Leitfähigkeit werden elektrisch geladene feste oder flüssige Körper entladen. Um diese Wirkung von der direkt auf die geladenen Körper ausgeübten Wirkung (Hallwachseffekt) zu trennen, werden letztere ausserhalb des Strahlenbereichs aufgestellt oder aber mit einem die Strahlen nicht absorbierenden, aber leitenden Überzug aus Seifenlösung versehen. Da die Entladung sehr viel schneller erfolgt bei positiver als bei negativer Ladung, so ist zu schliessen, dass von den in der Luft auftretenden, den Kräften des elektrischen Feldes folgenden und so die Entladung herbeiführenden Trägern von Elektrizität die negativen wesentlich schneller wandern als die positiven (wie das

auch in anderen Fällen leitender Gase gefunden ist). Die Geschwindigkeit der negativen Träger wurde nach einer auch von Zeleny bei Untersuchung der Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Luft in ähnlicher Weise schon benutzten Methode (**27**, 684) bestimmt zu 3·13 cm/Sek. bei einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm. Nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie berechnet sich daraus der Durchmesser der kugelig angenommenen Träger der negativen Elektrizität von der Grössenordnung der Moleküldurchmesser (0·6 $\mu\mu$). Die Geschwindigkeit der positiven Träger lässt sich schätzen zu 0·0015 cm/Sek. für 1 Volt/cm, ihr Durchmesser dementsprechend zu etwa 56 $\mu\mu$. Da weitere Versuche zeigten, dass die Träger der Elektrizität einen Dampfstrahl nicht beeinflussen, noch auch von ihm beeinflusst werden, so schliesst Verf., dass „in der durchstrahlten Luft insgesamt vier verschiedene Produkte der Wirkung auftreten: Träger negativer Elektrizität, welche geladene Atome oder Moleküle zu sein scheinen, Träger positiver Elektrizität von grösseren Dimensionen, Nebelkerne, welche unelektrisch sind, und Ozon". *Wiedeburg.*

---

135. Über Adsorption von Gasen an Glaspulver von P. Mülfarth (Bonner Inaug. Dissert., Ann. d. Physik (4) **3**, 328—352. 1900). Die Versuche, im wesentlichen so wie die früher von Kayser ausgeführten angestellt, hatten zum Zweck, die von Bunsen seinerzeit hinsichtlich der Adsorption gewonnenen auffallenden Resultate nachzuprüfen, und bezogen sich in erster Linie auf Kohlensäure. Sie ergaben, dass auch an vollkommen trockenem Glaspulver (im Gegensatz zur Behauptung von Krause **3**, 363) namhafte Mengen CO_2 adsorbiert werden, und zwar linear anwachsend mit steigendem Druck und zunehmend mit sinkender Temperatur. Dabei tritt die Vollendung der Adsorption in 1—2 Stunden ein, bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber erst in einigen Tagen, doch ist auch hier die schliesslich adsorbierte Menge CO_2 nicht wesentlich grösser als bei trockenem Glaspulver, während nach Bunsen die Wasserhaut des Glases von massgebender Bedeutung sein soll. Auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt, entgegen Bunsens Behauptung, eine Zunahme der Adsorption mit Drucksteigerung und Abnahme mit Temperaturerhöhung ein. SO_2 verhält sich trockenem Pulver gegenüber gerade wie CO_2. Hinsichtlich der Stärke der Adsorption durch das gebrauchte Glaspulver bei 0° ordnen sich die untersuchten Gase in die aufsteigende Reihenfolge: C_2H_2, N_2O, CO_2, SO_2, NH_3, d. h. die am leichtesten zu verdichtenden Gase werden am stärksten adsorbiert.

Ein ausführliches Verzeichnis der Litteratur über Adsorption von Gasen an der Oberfläche fester Körper ist beigegeben. *Wiedeburg.*

---

136. Über den Mangel an Gleichförmigkeit in der Wirkung von Kupferzinklegierungen auf Salpetersäure von J. H. Gladstone (Phil. Mag. (5) **50**, 231—237. 1900). Von verschiedenen Seiten (Galt **34**, 253; Baker) ist die Differenz zwischen den Wärmetönungen bei der Auflösung einer Legierung — zum Beispiel von *Cu* und *Zn* in Salpetersäure — und bei der Auflösung der blossen Metallmischung von gleicher Zusammensetzung gedeutet worden als Bildungswärme der Legierung. Dagegen wurde eingewendet, dass das chemische Resultat der Auflösung in beiden Fällen nicht dasselbe sei. Thatsächlich fand Gladstone, dass bei Kupfer-Zink-Salpetersäure in der Lösung mehr salpetrige Säure und viel weniger

Ammoniak gebildet, wenn eine Legierung, als wenn die entsprechende Mischung zur Auflösung gekommen war. Im letzteren Fall war das Resultat auch ein anderes, als wenn Kupfer und Zink einzeln aufgelöst und dann die Lösungen in gehörigem Verhältnis gemischt worden wären. Als einen Weg, die Bildungswärme einer Legierung mit Rücksicht auf diese Verhältnisse zu bestimmen, schlägt Verf. folgenden vor: Die Messungen von Thomsen und Berthelot stimmen darin überein, dass die Wärmetönung für die gleiche Reaktion bei *Zn* um 753 Kal. grösser ist als bei *Cu*. Ausgehend von der bei der Auflösung von reinem *Cu* in Salpetersäure beobachteten Wärmetönung könnte man also die für eine bestimmte Legierung bei genau gleicher Reaktion zu erwartende berechnen. Zeigt sich das Resultat der Reaktion hier anders als bei reinem *Cu* — wie das bei Legierungen mit weniger als etwa 40% *Cu* der Fall ist —, so kann man die berechnete Wärmetönung dementsprechend korrigieren. Findet sich auch dann noch ein Unterschied gegenüber der thatsächlich beobachteten, so wäre dieser dann als Bildungswärme der Legierung aufzufassen, wobei noch zu beachten, dass die zusammengeschmolzenen Metalle sich thatsächlich nur teilweise legieren. *Wiedeburg.*

---

137. Theorie des Gasthermometers mit konstantem Volumen von J. Rose-Innes (Phil. Mag. (5) **50**, 251—260. 1900). Während man sonst, um die Angaben eines Gasthermometers auf die thermodynamische Skala T umzurechnen, von der Gleichung ausgeht:

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = JK\,\frac{\delta T}{\delta p},$$

wo $\frac{\delta T}{\delta p}$ die bei den Joule-Thomsonschen Ausströmungsversuchen beobachtete Temperaturänderung, und JK die spezifische Wärme bei konstantem Druck in absolutem Mass, benutzt Verf. die daraus durch Umformung folgende, direkter zum Ziel führende Gleichung:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = -JK\,\frac{\delta T}{\delta p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial (pv)}{\partial v}\right)_T,$$

die die Beziehung zwischen p und T ergiebt. Aus den Beobachtungen an Wasserstoff (pv nach Amagat) berechnet sich danach die absolute Temperatur des Eispunktes zu:

$$T_0 = 273{\cdot}157^0.$$

Unter vereinfachenden Annahmen ergiebt sich als Form der Zustandsgleichung die von van der Waals vorgeschlagene. Schliesslich zeigt Verf., dass das Ausbleiben einer Temperaturänderung bei den Jouleschen Versuchen der Ausdehnung ohne Arbeitsleistung zwar für, bei den komplizierteren Joule-Thomsonschen Überströmungsversuchen aber (wegen Ungültigkeit des Boyleschen Gesetzes) gegen die Mayersche Annahme, dass die Energie des Gases nur von der Temperatur abhängig, sprechen würde. *Wiedeburg.*

---

138. Über die Erstarrungsgeschwindigkeit und Zähigkeit von unterkühlten Flüssigkeiten von H. A. Wilson (Phil. Mag. (5) **50**, 238—250. 1900). Durch theoretische Betrachtungen, die in einer früheren Arbeit näher ausgeführt sind, hat Verf. für die Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit v einer unterkühlten Flüssigkeit von ihrer Temperatur folgende Beziehung hergeleitet:

$$v = C \cdot \frac{s}{V},$$

wo s der Betrag der Unterkühlung, V die Zähigkeit der Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur, C dagegen von der Temperatur unabhängig. Dabei kommt genau genommen nicht die Temperatur der ganzen Flüssigkeitsmasse, sondern die an der fortschreitenden Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Krystall herrschende höhere Temperatur in Betracht. Der Unterschied zwischen beiden liess sich bei dem langsam erstarrenden Salol bestimmen mittels eines in die Flüssigkeit eingeführten Thermoelements, dessen Angaben beim Vorbeigang der Grenzfläche an der Lötstelle thatsächlich ein Maximum aufwiesen. Dieser Temperaturunterschied, im Betrag bis zu 9° beobachtet, hängt natürlich von der Stärke der Wärmeableitung in der betreffenden Röhre ab. Seine Berücksichtigung lässt die bei gleicher Badtemperatur in verschiedenen Röhren beobachteten Unterschiede der Erstarrungsgeschwindigkeit verschwinden. Diese sowie die Zähigkeit wurden für eine Reihe von Temperaturen in der üblichen Weise bestimmt. Um den Einfluss geringer Verunreinigungen zu berücksichtigen, (vergl. Tammann **23,** 326, Friedländer u. Tammann **24,** 152), wurden die Unterkühlungen von einem etwas niedrigeren Schmelzpunkt ab gerechnet. Die beobachteten Werte von v liessen sich dann bei passender Wahl der Konstanten C thatsächlich gut durch die obige Formel darstellen bei Salol, Benzophenon, Benzoësäureanhydrid und Azobenzol. Bei den schnell erstarrenden Flüssigkeiten war freilich der oben erwähnte Temperaturunterschied nicht zu messen.

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten gestaltete sich z. B. bei Salol folgendermassen:

Temper.	s	V	$v = 5{\cdot}74 \cdot \frac{s}{V}$ ber.	v beob.
35°	2°	10·0	1·15	1·25
33	4	10·7	2·14	2·5
31	6	12·0	2·90	3·2
29	8	13·5	3·40	3·7
27	10	15·0	3·82	3·9
25	12	17·0	4·05	4·0
21	16	22·5	4·08	4·1
19	18	25·0	4·13	4·1
15	22	31·6	4·00	4.1

Dabei ist die Unterkühlung s nicht vom eigentlichen Erstarrungspunkt 41°, sondern von 37° ab gerechnet, wo die verlängerte Kurve der beobachteten v die Temperaturaxe schneidet; V ist auf Wasser von 15° bezogen, v in mm/Min. gemessen.

Wiedeburg.

---

139. Über die spezifischen Wärmen der Legierungen von E. van Aubel (Journ. de Phys. (3) **9,** 493—497. 1900). Verf. giebt einen Überblick darüber, inwieweit die bisher bestimmten spezifischen Wärmen von Legierungen der Regnaultschen Mischungsregel entsprechen, weist insbesondere auf die hinsichtlich der Darcetschen und Lipowitzschen Legierung von Spring (1875) gefundenen eigentümlichen Resultate hin. *Wiedeburg.*

Über die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung, mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwickelung durch Elektrolyse einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure.

Von

Henry J. S. Sand.

(Auszug aus einer Arbeit, bei der Physical Society of London eingereicht den 11. Juli 1900, erscheint in nächster Zeit im Phil. Mag.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Frage nach den Konzentrationsänderungen an den Elektroden in Lösungen von einfachen Elektrolyten und Gemischen ist für die Theorie vieler elektrolytischer Prozesse von der grössten Bedeutung. Seitdem H. F. Weber in seiner schönen Arbeit über die Diffusion des Zinksulfats[1]) diese Frage zuerst behandelte, ist dieselbe, soweit mir bekannt[2]), nicht wieder in Angriff genommen worden.

In den Betrachtungen Webers wird eine Lösung angenommen, die in einem kurzen cylindrischen Gefäss enthalten ist, das oben und unten von Kathode und Anode begrenzt ist, und es wird ein Ausdruck abgeleitet, der die Konzentration an irgend einem Punkte der Lösung nach beliebiger Zeit angiebt, wenn ein konstanter Strom durch dieselbe fliesst, und keine Flüssigkeitsströmungen darin vorkommen. Für die meisten Fragen, die bei elektrochemischen Untersuchungen auftreten, lässt sich jedoch das Webersche Resultat nicht anwenden, denn dasselbe enthält eine Fouriersche Reihe, die für grosse Werte der Entfernung zwischen den beiden Elektroden und kleine Werte der Zeit nach Beginn des Versuchs so langsam konvergiert, dass sie für numerische Rechnungen nicht anwendbar wird. Werden die beiden Elektroden jedoch als voneinander unabhängig angenommen, d. h. wird ihre

[1]) Wied. Ann. **7**, 539 (1879).

[2]) Dies bezieht sich auf Gleichstrom. Die Konzentration in einer Lösung, die dem Wechselstrom unterworfen ist, ist kürzlich von Warburg behandelt worden. Wied. Ann. **67**, 495 (1899).

Entfernung unendlich gross gesetzt, so lässt sich das Resultat in einer für numerische Rechnungen brauchbaren Form angeben. Die Aufgabe wird zweckmässig folgendermassen gefasst. Es wird eine Lösung angenommen, die in einem cylindrischen Gefäss enthalten ist, welches auf einer Seite von einer Elektrode begrenzt ist, auf der anderen Seite sich ins Unendliche erstreckt. Die Konzentration am Anfang des Versuchs hat gleichförmig den Wert C_0, und es wird dann eine konstante Menge von Salz F pro Zeit- und Querschnittseinheit an der Elektrode entfernt. Es wird angenommen, dass das Salz nach dem Fickschen Gesetz mit der Diffusionskonstante K diffundiert, dass keinerlei Flüssigkeitsströmungen in der Lösung vorkommen, und dass die Elektrolyse keine Konzentrationsänderungen innerhalb der Flüssigkeit hervorbringt, eine Annahme, die nur bei konstanten Überführungszahlen zutrifft[1]). Werden dann Zeiten nach Beginn des Versuches mit t, Entfernungen von der Elektrode mit x bezeichnet, so führt die Aufgabe auf die folgenden drei Gleichungen:

$$F = k\frac{\partial c}{\partial x} \text{ für } x = 0$$

$$C = C_0 \text{ für } t = 0 \text{ zwischen } x = 0 \text{ und } x = \infty$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Das Integral dieser Gleichungen lautet: (Man sehe die Originalarbeit.)

$$C = C_0 - \frac{F}{\sqrt{\pi k}}\int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}}\, e^{-\frac{x^2}{4kt}}$$

und für $x = o$, d. h. für die Konzentration an der Elektrode, erhält man das äusserst einfache Resultat:

$$C = C_0 - 2F\sqrt{\frac{t}{\pi k}} = C_0 - 1{\cdot}1284\, F\sqrt{\frac{t}{k}}. \qquad (1)$$

Anwendung der erhaltenen Gleichung auf Lösungen von einzelnen Salzen und Gemischen.

a. Lösungen einzelner Salze, und eine neue Methode zur Bestimmung gewisser Diffusionskoëffizienten.

Im Fall eines einzelnen Salzes mit konstanten Überführungszahlen dessen Metall an der Kathode abgeschieden wird, wie z. B. Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung, ist:

[1]) Siehe Kohlrausch, Wied. Ann. 62, 209 (1897).

$$F = \frac{in_a}{96540} = \frac{i(1-n_c)}{96540}$$

in g-Äquivalenten pro Quadratcentimeter und Sekunde, wenn i in Amp. pro Quadratcentimeter angegeben ist. Hierbei sind n_a und n_c die Überführungszahlen des Anions, resp. des Kations. Wir haben also:

$$C = C_0 - \frac{1{\cdot}1284}{96540} in_a \sqrt{\frac{t}{k}} = C_0 - \frac{1{\cdot}1284}{96540} i(1-n_c) \sqrt{\frac{t}{k}}. \quad (2)$$

Diese Gleichung lässt sich z. B. verwerten, den Diffusionskoëffizienten des Kupfersulfats zu finden, wenn die Zeit bekannt ist, die nötig ist, die Konzentration der Kupferionen in einer Lösung, in der keinerlei Strömungen stattfinden, an der Kathode auf 0 zu reduzieren. — Zunächst muss aber bemerkt werden, dass die eben angegebene Gleichung wegen Veränderlichkeit der Überführungszahlen des Kupfersulfats nicht genau ist. Auf Grund besonderer Betrachtungen, gestützt auf die schon citierte Untersuchung von Kohlrausch, lässt sich aber zeigen, dass der Fehler bei Berechnung des Diffusionskoëffizienten vom Kupfersulfat aus den Versuchen, die angestellt wurden, jedenfalls unter $2^1/_2$ % beträgt. (Man sehe die englische Originalarbeit.) Wenn man einen konstanten Strom durch eine Kupfersulfatlösung leitet, so lässt sich der Zeitpunkt, wo die Konzentration der Kupferionen an der Kathode auf 0 gesunken ist, an einer bedeutenden Zunahme des scheinbaren Widerstands der Lösung mit beträchtlicher Genauigkeit beobachten. Auf diese Weise wurden in verschiedenen Apparaten folgende Werte erhalten.

Tabelle 1.

Bestimmung des Diffusionskoëffizienten von Kupfersulfat.

Nr.	Stromdichte in Milliamp.	Stromstärke in $\frac{\text{Milliamp.}}{\text{qcm}}$	Beobachtete Zeit in Sekunden	Temperatur ϑ	k_ϑ in $\frac{\text{qcm}}{\text{sek.}}$	k_{18} nach der Gleichg. $k_{18} = \frac{1+0{\cdot}026(\vartheta-18)}{k_\vartheta}$	Arithmetisches Mittel für k_{18}
1	0·675	0·966	3390	14·4	$3{\cdot}79 \times 10^{-6}$	$4{\cdot}16 \times 10^{-6}$	
2	1·004	1·436	1530	14·2	$3{\cdot}79 \times 10^{-6}$	$4{\cdot}21 \times 10^{-6}$	
3	1·038	1·485	1515	13·8	$3{\cdot}99 \times 10^{-6}$	$4{\cdot}48 \times 10^{-6}$	$4{\cdot}46 \times 10^{-6}$
4	6·68	1·766	1095	15·4	$4{\cdot}08 \times 10^{-6}$	$4{\cdot}38 \times 10^{-6}$	
5	6·41	1·694	1285	15·0	$4{\cdot}41 \times 10^{-6}$	$4{\cdot}78 \times 10^{-6}$	
6	6·37	1·683	1275	14·4	$4{\cdot}31 \times 10^{-6}$	$4{\cdot}76 \times 10^{-6}$	

Nach Untersuchungen Wiedeburgs[1]) über die Diffusion des Kupfersulfats gehorcht diese nicht streng dem Fickschen Gesetze, indem der Diffusionskoëffizient bei 18° durch die Formel gegeben ist: $k_{18} = 44{\cdot}79$

[1]) Wied. Ann. **41**, 675 (1890).

$\times 10^{-7}(1 - 3{\cdot}467\ c)$ qcm/sec. Hierbei ist c die Konzentration in g $CuSO_4$ pro ccm. Eine genaue Untersuchung auf Grund des Wiedeburgschen Gesetzes würde ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Untersuchung fallen. Nach der Wiedeburgschen Gleichung hat der Diffusionskoëffizient des Kupfersulfats bei der Konzentration 0 den Wert $4{\cdot}48 \times 10^{-6}$, bei der ursprünglichen Konzentration der von mir angewandten Lösung (0·2096 mg-Äquivalente pro ccm) den Wert $4{\cdot}220 \times 10^{-6}$ qcm/sec. Einzelheiten über die mitgeteilten Versuche finden sich in der Originalarbeit.

b. Die Konzentration in dem Gemisch zweier Elektrolyte und die elektrolytische Wasserstoffentwickelung bei einer sauren Kupferlösung.

Die genaue Berechnung der Konzentration an den Elektroden in dem Gemisch zweier Elektrolyte auf Grund theoretischer Betrachtungen dürfte zur Zeit noch nicht möglich sein. Immerhin kann man obere und untere Grenzwerte für diese Konzentration unter gewissen Voraussetzungen angeben. Es seien nur die Resultate hier mitgeteilt. Es wird ein Gemisch von Kupfersulfat und Schwefelsäure betrachtet, von anfangs gleichförmiger Konzentration, in dem nur Kupfer an der Kathode abgeschieden wird. Die Bezeichnungen, sämtlich auf das Kupfersulfat bezogen, sind dieselben wie oben. Dann wird gezeigt, dass stets die Konzentration an der Kathode

$$C > C_0 - \frac{1{\cdot}1284}{96540}\, i \sqrt{\frac{t}{k}}. \qquad (3).$$

Um auch den gefundenen Maximalwert für C anzugeben, benutzen wir den Begriff der Überführungszahl des Kupfers n_c in der Mischung am Anfang des Versuchs. Diese Überführungszahl ist folgendermassen definiert. Es sei eine willkürliche Elektrizitätsmenge q durch die Lösung geschickt worden und die Abnahme der Kupfermenge bestimmt in einem Teil der Lösung, der auf der einen Seite von der Anode begrenzt ist, auf der anderen von Lösung, die noch die ursprüngliche Konzentration besitzt. (Nach Abzug der von der etwaigen Kupferanode gelösten Kupfermenge.) Dann ist n_c durch diese Abnahme A definiert nach der Gleichung:

$$A = n_c \frac{q}{f},$$

wo f die Faradaysche Konstante von 96540 Coulombs pro g-Äquivalent bedeutet. Wird dann die Beweglichkeit des Kupfers mit a be-

zeichnet, und die Leitfähigkeit der gegebenen Lösung mit $\varkappa$, so wird gezeigt, dass:

$$10^{-4} i \sqrt{\frac{t}{k}} < 5{\cdot}447 \frac{\varkappa}{a} - \sqrt{\left(5{\cdot}447 \frac{\varkappa}{a}\right)^2 - 93{\cdot}20 \frac{C_0 - C}{1 - n_c} \frac{\varkappa}{a}}$$

womit zusammenhängt, dass:

$$C < C_0 - \frac{1{\cdot}1284}{f} (1 - n_c) i \sqrt{\frac{t}{k}} + \frac{a(1 - n_c)}{f^2 \varkappa} \frac{i^2 t}{k}. \qquad (4)$$

Zwischen den durch die Ungleichungen (3) und (4) bestimmten Werten liegt der, durch die der Form nach mit (2) identische Gleichung gegebene:

$$C = C_0 - \frac{1{\cdot}1284}{f} (1 - n_c) i \sqrt{\frac{t}{k}}. \qquad (5)$$

Die aufgestellten Beziehungen werden benutzt, um Grenzwerte für die Zeiten zu berechnen, in denen die Konzentration des Kupfers an der Kathode in sauren Kupfersulfatlösungen bei Anwendung verschiedener Stromdichten auf den Wert 0 sinkt. Die gewählten Lösungen sind dieselben, die von Schrader (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 502, 1896) untersucht worden sind, so dass die Werte von $(1 - n_c)$ und x sich aus dessen Arbeit entnehmen lassen. Die erhaltenen Zahlen werden mit den Seiten verglichen, die beobachtet werden, bis Wasserstoff in denselben Mischungen zu entweichen beginnt. (Einzelheiten über die Versuche in der Originalarbeit.) Auf diese Weise wird innerhalb gewisser Grenzen experimentell entschieden, ob Wasserstoff erst zu entweichen beginnt, nachdem die Konzentration der Kupferionen an der Kathode auf 0 gesunken ist. (Für kritische Behandlung der gleichzeitigen Entwickelung verschiedener Bestandteile an einer Elektrode und der verschiedenen in dieses Gebiet fallenden Ansichten (Magnus, ältere Ansicht von Hittorf, Le Blanc, diese Zeitschr. **13**, 172, 1894, Behandlung d. Problems v. Nernst, diese Zeitschr. **22**, 541, 1897) sehe man die Originalarbeit. Es sei auch erwähnt, dass schon früher von anderer Seite versucht worden ist, die Entwickelung von Wasserstoff in sauren Metallsalzlösungen experimentell zu verfolgen, auf Grund der Ansicht, dass dieselbe auf Mangel an Metallionen beruht, aber mit Hilfe sonst unrichtiger Berechnungen (C. L. Weber, diese Zeitschr. **4**, 182, 1889).

In den folgenden Tabellen sind die experimentell gefundenen Zahlen neben den theoretisch berechneten zusammengestellt. Als Diffusionskoëffizient des Kupfersulfats ist für die Berechnung der Maximalwerte von t nach Gleichung (4) und der Werte von t nach Gleichung (5), die aus der Wiedeburgschen Formel für die Konzentration 0 folgende

Tabelle 2.

Konzentration des *Cu* in mg-Äquivalenten pro ccm 0·1634,
„ „ H_2SO_4 „ „ „ „ 0·0881.
Schraders Lösung Nr. 4 mit geringer Abweichung.

Nr.	Beobachtete Werte					Berechnete Werte		
	Stromstärke in Milliampère	Stromdichte in $\frac{\text{Milliampère}}{\text{qcm}}$	Beobachtete Zeit in Sekunden	Temperatur	Zeit auf 18° korrigiert	t nach Gleichung (5) $t=\frac{1246}{i^2}$	Minimalwert von t nach Gleichung (3) $t=\frac{836}{i^2}$	Maximalwert von t nach Gleichung (4) $t=\frac{1609}{i^2}$
I	II	III	IV	V	VI	I	II	III
1	9·33	0·690	2480	16°	2617	2618	1756	3380
2	18·1	1·081	1010	14	1128	1068	717	1377
3	20·5	1·515	510	17	524	543	364	701
4	40·9	3·02	110	15	119	137	92	176
5	51·6	3·88	75	13	86	85	57	107
6	52·8	3·905	73	14	81	82	55	105
7	57·4	4·24	62	15	67	69	47	90
8	78·2	5·78	28	13	32	37	25	48

Tabelle 3.

Konzentration des *Cu* in mg-Äquivalenten pro ccm 0·2407,
„ „ H_2SO_4 „ „ „ „ 0·1327.
Schraders Lösung Nr. 5 mit geringer Abweichung.

						$t=\frac{2716}{i^2}$	$t=\frac{1773}{i^2}$	$t=\frac{3330}{i^2}$
I	II	III	IV	V	VI	I	II	III
1	0·776	1·111	2025	12·4°	2371	2201	1437	2698
2	1·131	1·617	945	13·8	1060	1038	678	1274
3	1·183	1·936	630	13·6	711	725	473	889
4	2·09	2·99	290	13·8	318	304	199	372
5	2·50	3·58	170	14·8	185	212	138	260
6	2·617	3·74	165	13·6	186	195	127	238
7	3·58	5·12	85	12·8	98	103	68	127
8	5·10	7·30	40	13·8	45	51	33	62
9	6·22	8·90	25	13·6	29	34	22	42

Zahl benutzt worden, für die Berechnung der Minimalwerte von t nach Ungleichung (3), derjenige Wert, der aus dieser Formel für die Anfangskonzentration der benutzten Lösung folgt. Da der Wiedeburgsche Diffusionskoëffizient für 18° gilt, müssten die theoretischen Werte mit $1+0{\cdot}026\,(\vartheta-18)$ multipliziert werden, wenn die theoretischen Werte bei $\vartheta°$ gefunden wurden. Statt dessen habe ich die Korrektionen an den experimentellen Zahlen angebracht, indem sie durch $1+0{\cdot}026\,(\vartheta-18)$ dividiert wurden.

Aus den Tabellen (2—5) geht zur Genüge hervor, dass die Zeiten,

Tabelle 4.

Konzentration des *Cu* in mg-Äquivalenten pro ccm 0·06618 } Schraders
„ „ H_2SO_4 „ „ „ „ 0·0275 } Lösung Nr. 2.

Nr.	Beobachtete Werte					Berechnete Werte		
	Stromstärke in Milliampère	Stromdichte in Milliampère / qcm	Beobachtete Zeit in Sekunden	Temperatur	Zeit auf 18° korrigiert	t nach Gleichung (5) $t = \frac{192{\cdot}3}{i^2}$	Minimalwert von t nach Gleichung (3) $t = \frac{141{\cdot}0}{i^2}$	Maximalwert von t nach Gleichung (4) $t = \frac{265}{i^2}$
I	II	III	IV	V	VI	I	II	III
1	0·2123	0·304	1940	12·0°	2299	2084	1528	2868
2	0·2202	0·315	1960	13·0	2253	1938	1421	2671
3	0·280	0·400	1040	12·8	1203	1202	881	1656
4	0·406	0·581	550	13·6	621	570	418	785
5	0·502	0·718	330	13·2	378	373	274	514
6	0·768	1·099	150	14·2	166	159	117	219
7	1·133	1·621	67	12·8	78	73	54	101
8	1·801	2·576	23	13·8	26	29	21	40

Tabelle 5.

Konzentration des *Cu* in mg-Äquivalenten pro ccm 0·1483 } Schraders
„ „ H_2SO_4 „ „ „ „ 0·1804 } Lösung Nr. 10.

						$t = \frac{925}{i^2}$	$t = \frac{691{\cdot}5}{i^2}$	$t = \frac{1064}{i^2}$
I	II	III	IV	V	VI	I	II	III
1	0·402	0·575	2560	12·7°	2970	2801	2094	3218
1a	0·405	0·580	2600	12·7	3016	2753	2058	3163
2	0·556	0·795	1355	12·5	1580	1463	1093	1684
2a	0·557	0·797	1370	12·0	1604	1457	1089	1675
3	0·734	1·051	750	12·0	888	839	627	963
3a	0·737	1·054	750	12·0	888	833	622	958
4	1·182	1·691	305	12·4	357	323	242	372
4a	1·174	1·680	295	12·3	345	328	245	377
5	1·847	2·64	120	12·4	140	133	99	153
5a	1·885	2·70	120	13·0	138	127	96	146
6	2·82	4·03	55	13·4	63	57	43	66

die bis zum Beginn der Wasserstoffentwickelung verfliessen, stets zwischen den unteren und oberen Werten liegen, die theoretisch berechnet sind als Grenzwerte der Zeiten, zwischen denen die Konzentration der Kupferionen an der Kathode auf 0 sinkt. Man wird aber auch aus den Tabellen entnehmen, dass die gefundenen Konzentrationen nicht stark abweichen von den nach der Gleichung (5) berechneten. Wenn man bedenkt, dass der geprüfte Gültigkeitsbereich ziemlich erheblich ist, und auch, dass die Gleichung (5) keinerlei Konstanten enthält, die aus den von mir bestimmten Zahlen folgen, glaube ich, dürfte es nicht

zu gewagt erscheinen, die Gleichung (5) als vorläufigen empirischen Ausdruck vorzuschlagen für die Konzentration an den Elektroden in einem Gemisch von der Art wie Kupfersulfat und Schwefelsäure, wenn in demselben keinerlei Flüssigkeitsströmungen stattfinden.

Versuche über den Einfluss von Flüssigkeitsströmungen auf die relative Wasserstoffmenge, die bei der Elektrolyse einer sauren Kupfersulfatlösung frei wird.

Nach dem Vorangehenden beruht Wasserstoffentwickelung bei der Elektrolyse einer sauren Kupfersulfatlösung darauf, dass die Konzentration der Kupferionen an der Kathode auf 0 gesunken ist, und es muss möglich sein, durch energisches Rühren die Wasserstoffentwickelung gänzlich oder zum grossen Teil zu verhindern. Die folgenden Versuche wurden ausgeführt, um zu prüfen, in wie weit sich dieser Schluss experimentell verwirklichen lässt. Es sei zunächst erwähnt, dass die Wasserstoffentwickelung in einer sauren Kupfersulfatlösung an vertikalen Kathoden in ihrer Abhängigkeit von Stromdichte ohne künstliches Rühren von Schrader[1]) und Houllevigue[2]) untersucht worden ist. Die von mir benutzten Lösungen sind wieder dieselben wie die Schraderschen, und die geringste angewandte Stromstärke ist grösser als der grösste von Schrader benutzte Wert von 36 Milliampère pro qcm.

Der speziell für diese Untersuchung konstruierte Apparat erlaubt, wie aus der Figur ersichtlich sein dürfte, bei gasdichtem Quecksilber + Glycerinverschluss höchst energisches Rühren[3]). Der Rührer ist eine etwas modifizierte Form des Wittschen Rührers mit hohlen Armen. Die Kathode besteht aus Quecksilber, die Anode aus Kupfer. Vor Gebrauch wurde die Luft aus dem Apparat durch Wasserstoff vertrieben und die Lösung damit gesättigt. Der entwickelte Wasserstoff wurde in einer Gasbürette gemessen, und die Gesamtzahl der abgegebenen Äquivalente aus der Stromstärke berechnet.

---

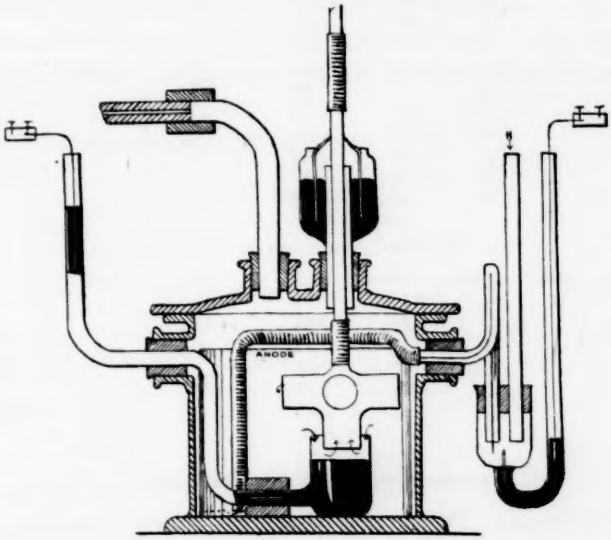
[1]) Zeitschr. f Elektrochemie **3**, 498 und dessen Dissertation.

[2]) Ann. Chim. Phys. (7) **2**, 351 (1894).

[3]) Der gasdichte Verschluss, der auf meine Bestellung vor ca. 1¾ Jahren von Herrn Müller in High Holborn, London, angefertigt wurde, ist in Bezug auf Konstruktion der Glasteile ein wenig komplizierter als eine vor kurzem von Löb angegebene Form (diese Zeitschr. **34**, 645. 1900), dürfte aber vor dieser den Vorzug besitzen, dass die beweglichen Teile kein Quecksilber enthalten und deswegen leichter sind, ausserdem auf dem Quecksilber schwimmen, so dass der Rührer kein festes Lager braucht, und die gezeichnete Gummiverbindung genügt, die Verbindung mit der Triebwelle herzustellen.

Aus den in Tabelle 6 gegebenen Zahlen sieht man zunächst, dass bei ruhendem Rührer die pro Minute abgegebene Wasserstoffmenge schnell abnimmt. Das beruht offenbar auf den Flüssigkeitsströmungen, die durch die Elektrolyse (Erwärmung, Konzentrationsänderungen, Rühren durch entweichenden Wasserstoff hervorgerufen werden, denn wenn derselbe Elektrolyt einige Stunden ruhen gelassen wurde, wurde der Anfangswert wieder erreicht.

Zweitens lehrt die Tabelle, dass die relative Menge des Wasserstoffs durchaus nicht immer mit zunehmender Stromdichte zunimmt. Es ist dies interessant im Hinblick auf eine kürzlich erschienene Arbeit Töpfers[1]), der ebenfalls fand, dass bei der Elektrolyse von Mischungen von Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalzen die relative Menge des unedleren Metalls mit steigender Stromdichte abnahm (vollständigere Besprechung dieser Erscheinung in der Originalarbeit).



Endlich sieht man aus der Tabelle, wie gross der Einfluss des Rührers auf die abgegebene Wasserstoffmenge ist. In einem Falle, wo dieselbe in den ersten beiden Minuten ohne Rühren über 60 % betrug, konnte sie durch Rühren vollständig zum Verschwinden gebracht werden. In einem Falle, wo die Kupferkonzentration in der Grenzschicht nach Gleichung (5) in 0·035 Sekunden bei Abwesenheit von Strömungen auf 0 sinken würde, drückte der Rührer die Wasserstoffmenge von 51 % auf 27 % der abgegebenen Äquivalente herab.

[1]) Referat: Diese Zeitschr. **30**, 570 (1899).

Tabelle 6.

Versuche über den Einfluss von Flüssigkeitsströmungen.

A. Konzentration dieselbe wie in Tabelle 2.

Nr.	Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Milliamp./qcm	Zeit von Anfang der Minute bis Ende der Minute	Durchschnittsvolumen von H pro Minute in ccm auf 0° und 760 mm reduziert	Relativer Wert der H-Äquivalente bezogen auf die Gesamtzahl der Äquivalente	Zeit, nötig, die Konzentration des Cu auf 0 zu reduzieren nach Gl. (5)	Umdrehungen des Rührers pro Minute	Temp.
1	0·120	56·1	1ten — 2ten	0·51	61%	0·4″	0	12°
„	„	„	3 — 8	0·37	44	„	„	„
„	„	„	9 — 12	0·28	33	„	„	„
„	„	„	13 — 22	0·23	28	„	„	„
„	„	„	23 — 28	0·17	20	„	„	„
1a	„	„	1 — 4	0·00	0	„	180	„
2	0·200	93·5	1 — 1	0·64	46	0·14″	0	12
„	„	„	2 — 6	0·51	37	„	„	„
„	„	„	7 — 11	0·43	31	„	„	„
„	„	„	12 — 23	0·38	27	„	„	„
„	„	„	24 — 38	0·37	26	„	„	„
2a	„	„	1 — 3	0·06	4	„	540	„
3	0·400	187	1 — 1	1·44	51	0·035	0	12
„	„	„	2 — 2	0·90	32	„	„	„
„	„	„	3 — 5	0·76	27	„	„	„
„	„	„	6 — 9	0·48	17	„	„	„
3a	„	„	1 — 1	0·76	27	„	325	„
„	„	„	2 — 2	0·47	17	„	„	„
„	„	„	8 — 4	0·28	10	„	„	„

B. Dieselbe Lösung wie in Tabelle 3.

1	0·120	56·1	1ten — 9ten	0·52	62%	0·86	0	13
„	„	„	10 — 11	0·48	57	„	„	„
„	„	„	12 — 13	0·43	51	„	„	„
„	„	„	14 — 17	0·38	45	„	„	„
„	„	„	18 — 19	0·31	37	„	„	„
„	„	„	20 — 30	0·27	32	„	„	„
1a	„	„	1 — 3	0·00	0	„	290	12

Zusammenfassung der Resultate.

Eine Gleichung (2) ist abgeleitet und streng bewiesen worden, welche lehrt, die Konzentration an den Elektroden der Lösung eines einzelnen Salzes zu berechnen, aus der das Metall abgeschieden (bez. die Elektrode gelöst) wird, wenn:

1. die Lösung sich in einem cylindrischen Gefäss befindet, das von den Elektroden begrenzt ist;

2. keine Flüssigkeitsströmungen darin vorkommen;

3. die Diffusion des Salzes dem Fickschen Gesetze gehorcht, und die Überführungszahlen desselben konstant sind.

Die abgeleitete Gleichung kann zur Grundlage einer Methode ge-

macht werden zur schnellen, wenn auch vorläufig rohen Bestimmung gewisser Diffusionskoëffizienten.

Im Falle von Mischungen sind obere und untere Grenzwerte für die Konzentration an der Elektrode angegeben worden, und es wurde experimentell bewiesen: 1. dass der Wasserstoff an der Kathode einer sauren Lösung von Kupfersulfat, in der keine Strömungen stattfinden, stets nach Zeiten erscheint, die zwischen den Grenzwerten liegen, die berechnet sind als Zeiten, welche verfliessen, bis die Konzentration des Kupfers an der Kathode auf 0 gesunken ist; 2. dass die gefundenen Zeiten sich eng anschliessen an die nach Gleichung (5) berechneten. Letztere Gleichung ist der Form nach mit Gleichung (2) identisch, indem (2) ein spezieller Fall von ihr ist. Es scheint also, dass diese Formel auch als empirischer Ausdruck für die Konzentration an der Elektrode in einem Gemisch gelten kann.

Endlich ist gezeigt worden, in wie hohem Grade Flüssigkeitsströmungen und künstliches Rühren die Wasserstoffmenge beeinflussen, die bei hohen Stromdichten aus einer sauren Kupfersulfatlösung abgegeben wird.

Universität Birmingham, Oktober 1900.

Über Spektrallampen. III[1]).

Von

Ernst Beckmann.

(Mitteilungen aus dem Laborat. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Universalspektrallampe

für Beobachtungen in der Leuchtgas-, Wasserstoff- oder Knallgasflamme.

Vermittelst der in den beiden voraufgehenden Mitteilungen beschriebenen Zerstäubungsverfahren lassen sich die verschiedensten Flammen ohne Schwierigkeit färben; auch bei Flammen sehr hoher Temperatur, wie z. B. der Knallgasflamme, tritt nicht das geringste Hindernis in den Weg. Im folgenden mag ein Apparat beschrieben werden, welcher im Brennmaterial sowie in der Art und Stellung der Brenner weitgehende Variationen gestattet.

Dieser Universalapparat ist in Fig. 17 veranschaulicht. In einem Fussstück A ist ein Dorn B verschiebbar, welcher das Dreieck C trägt, von dessen Ecken horizontal bewegliche Vierkantschienen H_1, H_2, H_3 ausgehen, deren untere Kante abgestumpft ist, um der unteren Stellschraube Halt zu geben. Auf diesen sind Stative J_1, J_2, J_3 verschiebbar, von denen zwei Knallgasbrenner L_1, L_2 (bezw. Brenner für Leuchtgas und Wasserstoff, P), das dritte einen Halter D, D_1 für die Porzellanküvette E mit Zerstäubungsröhrchen tragen.

Zur bequemen Einstellung der Brenner, sowie der Porzellanküvette dienen die Universalklemmen K_1, K_2, K_3. Dieselben sind im Längsschnitt K besonders abgebildet und gestatten, mit einer einzigen Drehung den festgehaltenen Gegenstand nach jeder beliebigen Richtung beweglich zu machen, bezw. bei der Rückdrehung in beliebiger Lage festzustellen[2]).

Bei den Knallgasbrennern L_1, L_2 wird in die äussere Wasserstoffflamme durch ein mittleres Röhrchen Sauerstoff aus einer Bombe hineingeblasen. Die Brenner gehen nach hinten in ein T-Stück M_1, M_2

[1]) Fortsetzung statt Schluss. I. Mitteilung: Diese Zeitschrift **34**, 593 (1900); II. Mitteilung: Diese Zeitschrift **35**, 443 (1900).

[2]) Beckmann, Diese Zeitschr. **15**, 669 (1894).

über, welches ausser den Schlauchtüllen N auch Regulierschrauben O für die Zufuhr von Wasserstoff, bezw. Sauerstoff trägt.

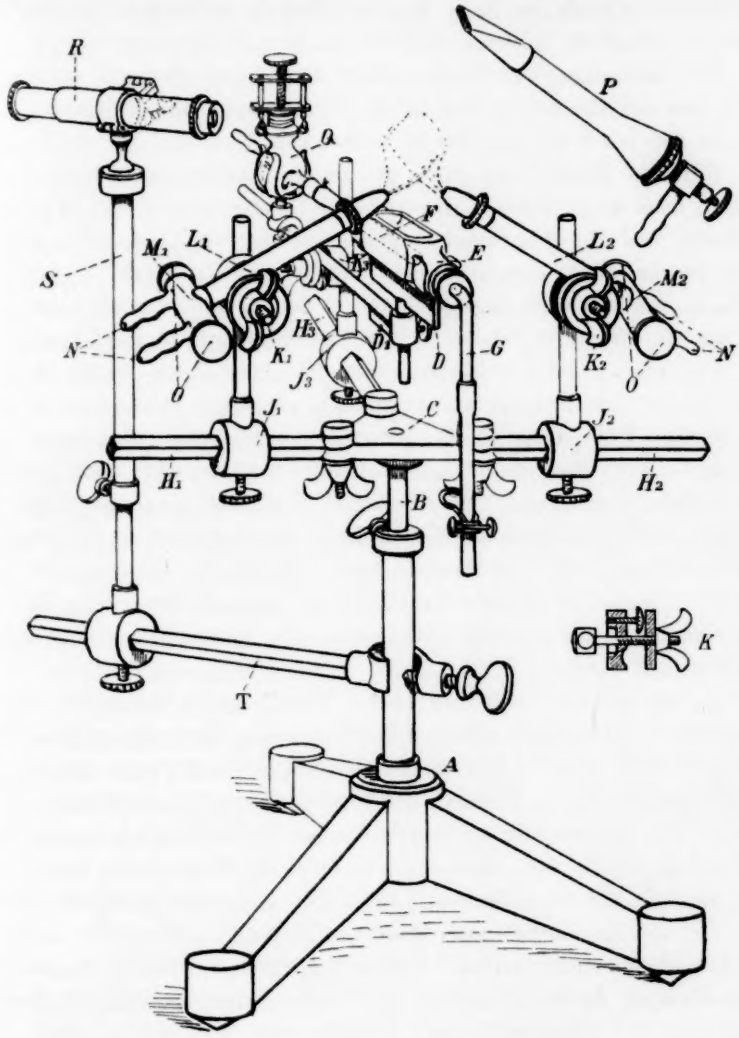


Fig. 17.
Universalspektrallampe. 1/3 der wirklichen Grösse.

Auf dem Halter für die Porzellanküvette wird eventuell auch das Gefäss Q für den Erleichterer verschiebbar angebracht. Die Verbindung mit dem Wassergefäss, dem Druckkessel und der Luftpumpe geschieht in gewöhnlicher Weise (Fig. 7, Abhdl. II. S. 443).

Soll ein Zirkulationskühler angewandt werden, so kann man die Klemme, welche das Sammelgefäss *c* (Fig. 8, Abhld. II S. 444) trägt, am Träger *D* nach der Seite des Ablaufrohres befestigen, die das Hubrohr *fgh* tragende Klemme dagegen an dem Trägeransatz D_1.

Die Aufstellung des Spektroskops *R* auf dem Stativ *S* und Träger *T* ist aus der Zeichnung ersichtlich. Zerstäubung und Reinigung lassen sich in der beschriebenen Weise vornehmen.

Für die Herstellung einer geeigneten Knallgasflamme ist zu beachten, dass man zunächst den von der Bombe zugeführten Wasserstoff anzündet und die Flammen so gegeneinander stellt, dass sie wie die oben beschriebene Doppelflamme (Fig. 3 und 7, Abhdl. I, bezw. II) brennen. Sodann wird Sauerstoff nur in dem Masse zugeführt, als nötig ist, um die Wasserstoffflammen zur Fischschwanzform auszubreiten.

Für eine grünliche Färbung der Knallgasflamme wurde zunächst das Messing der Brenner verantwortlich gemacht. Aber auch Brenner aus Nickel, Eisen oder Platin lieferten die Färbung. Genauere Beobachtung ergab, dass die Wasserstoffflamme allein stets nichtleuchtend oder bläulich war, und der zutretende Sauerstoff den grünlichen Ton erzeugte. Derselbe ist wesentlich bedingt durch Stickstoff, von welchem der Bombensauerstoff des Handels nach ausgeführten Analysen bis 10 % enthält. Auch mit reinem Sauerstoff verschwand die grüne Färbung erst völlig, als die äussere Luft durch eine Atmosphäre reinen Sauerstoffs ersetzt wurde.

Es ist bekannt, dass bei hohen Temperaturen Stickstoff sich mit Sauerstoff in geringen Mengen zu Stickoxydgasen vereinigt. Solche Stickoxydgase, wie sie auch aus rauchender Salpetersäure austreten, bringen die beobachtete grüne Färbung der Knallgasflamme in verstärktem Masse hervor. Für die meisten spektroskopischen Beobachtungen ist die Stickstoffwirkung nicht sehr störend, indem das Spektrum keine Linien enthält, sondern nur im grünen und roten Teil gleichmässig aufgehellt wird.

Für die Leuchtgas- und Wasserstoffflammen können die einfachen Brenner *P* verwendet werden; dieselben ergeben die früher beschriebene Doppelflamme, deren Form aber durch die Verstellbarkeit der Brenner vermittelst der Universalklemme beliebig verändert werden kann. Für Wasserstoffflammen können auch, nach Absperrung der Sauerstoffzufuhr, die Brenner L_1 und L_2 dienen. Die leichte Überführbarkeit der Wasserstoffflamme, durch Zulassen von Sauerstoff, in die Knallgasflamme gestattet, in bequemster Weise die Spektren in den beiden Flammen zu vergleichen. Für das Knallgasgebläse Leuchtgas, statt des Wasserstoffs, zu verwenden, ist nicht empfehlenswert wegen des störenden Kohlenstoffspektrums.

Spektrallampen für Demonstrationen und für homogenes Licht (Natriumlampen).

a. Zerstäubung durch Druckgas.

Während die bisher beschriebenen Doppelflammen sich besonders zu spektroskopischen Beobachtungen eignen und überall zu verwenden sind, wo keine grosse Menge Substanz, bezw. Lösung zur Verfügung steht, sind für Demonstrationen von gefärbten Flammen in grossen Räumen, sowie zur Erzeugung von homogenem, monochromatischem Licht (Natrium-, Lithium-, Thalliumlicht) für optische Beobachtungen grosse, runde, allseitig und gleichmässig gefärbte Flammen vorzuziehen. Fig. 18 zeigt eine einfache Vorrichtung dieser Art, welche mit Vorteil als Natriumlampe für den Polarisationsapparat und das Refraktometer verwendet wird. Als Porzellanküvette dient hier das oben offene Gefäss *A*, dessen mittlerer Tubus locker über den Brenner *B* geschoben werden kann. Nach unten wird das Gefäss gestützt durch die am Ringe *C* angenieteten Federn, durch deren Biegen der obere Rand des Tubus sich leicht in das Niveau des Brennerendes bringen lässt. In den beiden Bodentuben sind Zerstäubungsröhrchen „kurze Form, Schwachdruck“ (Fig. 10,

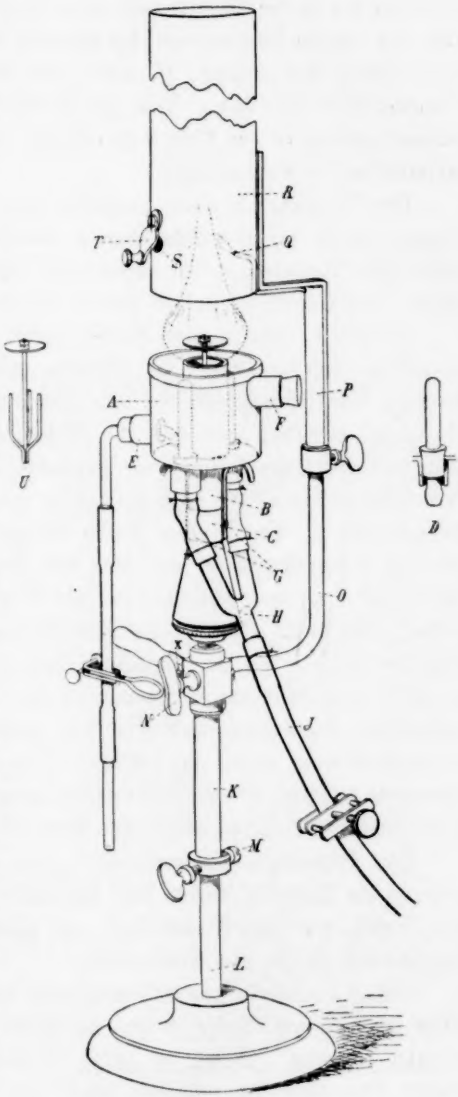


Fig. 18.
Einfache Natriumspektrallampe.
1/4 der wirklichen Grösse.

Abhandlung II, Seite 450) mit konischen, weitgelochten Gummistöpseln befestigt. Damit ein Herausrutschen der Röhrchen nicht stattfinden kann, schiebt man die Stöpsel so darüber, dass ihr verjüngter Teil nach dem offenen Ende des Röhrchens zu liegen kommt, worauf die Röhrchen von oben her in die Küvette und deren Tuben eingesetzt werden (Fig. 18, *D*). Von den beiden Seitentuben der Küvette dient der eine, *E*, zum Ablassen der Lösung, der andere, *F*, wird verschlossen gehalten oder mit einem Überlaufrohr versehen. Die Zerstäubungsröhrchen stehen durch die Schlauchstücke *G* das Gabelrohr *H* und den Schlauch *J* mit dem Druckgasbehälter in Verbindung.

Der Brenner *B* samt Aufsatz wird von einem Stativrohr *K* getragen und ist auf dem Stativfuss *L* senkrecht verschiebbar. Ein Herausfallen des Stativfusses ist durch eine oben geschlossene Rinne in demselben verhindert, in welche die Schraube *M* hineingreift.

Da die Lampe in der Praxis meist nur kurze Zeit, aber sehr oft gebraucht werden wird, ist dieselbe mit einer Zündflamme versehen worden. Die Hauptgaszufuhr kann vermittelst des Hahnes *N* vollständig abgestellt werden, während die Nebenleitung zur Zündflamme, welche sich von der Hauptleitung vor Passieren des Hahnes *N* abzweigt, durch den hohlen Träger *O* und die oben geschlossene Rohrhülse *P* zu der Zündflamme *Q* führt. Der hohle Träger *O* dient zugleich als Träger für den Schornstein *R*, der mit der Rohrhülse *P* fest verbunden und mit dieser und der Zündflamme auf *O* vertikal verschiebbar ist. Beim Verschieben von *P* wird die Zündflamme nur dann verlöschen, wenn dieselbe mit der an der Zuleitung befindlichen Regulierungsschraube *X* zu klein eingestellt ist; übrigens wird das Einstellen des Schornsteins wohl immer bei hochbrennender Flamme vorgenommen. Zu jeder Zeit kann die Zündflamme durch die Öffnung *S* bequem beobachtet werden, welche ihrerseits mit dem Schieber *T* verschliessbar ist. Der Schieberknopf ist aus einem hitzebeständigen, schlechten Wärmeleiter, „Vulkan-Fiber", hergestellt.

Bei Polarisationen etc. wird man durch die Zündflamme nicht geniert, da dieselbe durch den Schornstein verdeckt wird. Sowohl für Leuchtgas, wie für Wasserstoff und jedes andere Gas ist diese Zündvorrichtung gleich gut anwendbar.

Der Schornstein aus Schwarzblech hat eine Höhe von 21 cm. Derselbe ist hier notwendig wegen des sonst unvermeidlichen Flackerns der grossen Flamme. Damit er seine beträchtliche Hitze nicht auf seinen Halter überträgt, ist zwischen beide ein Stück Asbestpappe genietet.

Um die Zerstäubung für die Flamme möglichst auszunützen, ist dieselbe durch Einführen eines Glimmerblättchens über der Brenner-

öffnung verbreitert worden. Dasselbe ist auf einem Drahtträger vermittelst vierkantiger Schraubenmutter aufgeschraubt und jederzeit leicht auswechselbar. Um einen gleichmässigen Gasaustritt zu sichern, hat der Drahtträger die aus Fig. 18, *U*, ersichtliche Form erhalten. Wird die Entfernung der Glimmerscheibe und des Schornsteins vom Brenner richtig gewählt, so erhält man eine birnenförmige (siehe Figur 18), völlig ruhig brennende, und bei richtiger Zerstäubung gleichmässig intensiv gefärbte Flamme.

Bei jeder längeren Unterbrechung der Versuche ist die Lösung aus der Porzellanküvette abzulassen, damit dieselbe nicht durch die Zerstäubungsröhrchen in die Schlauchleitungen gelangt.

Kühlvorrichtung.

Handelt es sich um langdauernde Versuche, so kann auch bei den Lampen mit runder Flamme ohne Schwierigkeit der Zirkulationskühler[1]) angebracht werden.

Die Porzellanküvette gestattete hier, den Einlauf in einen zweiten seitlichen Tubus zu verlegen. Wie aus der Fig. 19 ersichtlich ist, wird im oberen seitlichen Tubus *F* der Porzellanküvette ein Einlauftrichter *a* mittels Gummi

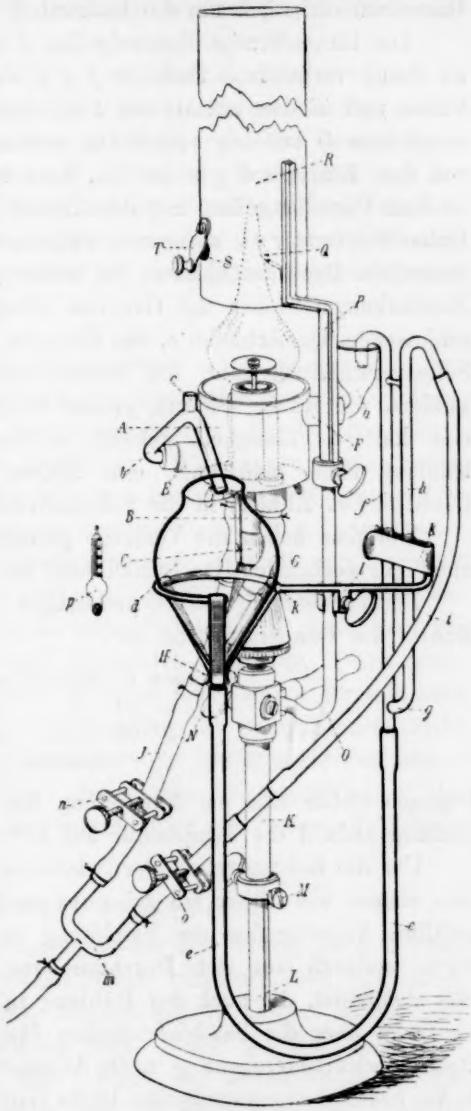


Fig. 19.
Natriumspektrallampe mit Zirkulationskühler.
1/4 der wirklichen Grösse.

[1]) Abhandlung II: Diese Zeitschr. **35**, 444 (1900).

eingesetzt, während der untere Seitentubus *E* ein Überlaufrohr *b* mit dem Stutzen *c* trägt, welches in einem cylindrischen, nicht konischen, Gummischlauchstück um die horizontale Axe drehbar ist.

Das birnenförmige Sammelgefäss *d* und das durch Gummischlauch *ee* damit verbundene Hubrohr *f g h* werden von dem Träger *k* gehalten und können mittels der Trägermuffe *l* an dem seitlichen Schornsteinträger *O* beliebig verschoben werden. Dadurch, dass das Hubrohr von dem Einlaufe *a* getrennt ist, kann man, unter Belassung desselben an dem Porzellangefäss, mit dem Halter *l* das Sammelgefäss *d* und die Hubvorrichtung *f g h* zusammen entfernen. Das Gabelrohr *m* speist aus demselben Druckgasbehälter, bei weiter geöffnetem Quetschhahn *n*, die Zerstäubungsröhrchen mit Gas von höherem Druck und, bei mehr geschlossenem Quetschhahn *o*, das Hubrohr mit Gas von geringerem Druck. Selbstverständlich kann die Schlauchverbindung *ee* des Zirkulationskühlers, wie früher erwähnt, anstatt durch die äussere Luft auch durch eine kältere Flüssigkeit gekühlt werden. Zur stärkeren, dauernden Kühlung kann man auch eine andere Kühlvorrichtung (z. B. einen Liebigschen Kühler) in die Schlauchverbindung einschalten.

Übrigens haben die Versuche gezeigt, dass schon die in der Zeichnung nur berücksichtigte Luftkühlung für gewöhnlich ausreichend wirkt.

Bei Verwendung von 50-prozentiger Natriumacetatlösung stieg ohne Kühler die Temperatur von 25°:

nach 15 Minuten auf 47°,
„ 30 „ „ 62°,
„ 45 „ „ 70°,
„ 2 Stunden „ 70°.

Dagegen stellte sich bei Anwendung des Zirkulationskühlers mit Luftkühlung alsbald die Temperatur auf 45° ein und blieb konstant.

Um die Konzentration der Salzlösung gleichmässig zu halten, kann man ebenso wie früher ein grösseres geschlossenes und am besten ganz gefülltes Vorratsgefäss der Salzlösung in die Schlauchverbindung einfügen, wodurch eine stete Durchmischung des gesamten Flüssigkeitsvorrats stattfindet, die auch der Kühlung zu gute kommt. Eine dauernde Kontrolle über die Salzkonzentration lässt sich durch Einführen eines kleinen Schwimmerchens *p* nach Aräometerart mit willkürlicher Skala in das Flüssigkeitssammelgefäss leicht erreichen. Bei angestellten Dauerversuchen unter Anwendung eines Zirkulationskühlers war die Wasserverdunstung nicht erheblich. Nachfüllen von etwas Wasser bis zum Einsinken des Schwimmerchens auf die Anfangsmarke stellt sofort die frühere Konzentration wieder her.

Wahl der Druckvorrichtungen.

Je nach den Hilfsmitteln des Laboratoriums wird man die eine oder andere der beschriebenen[1]) Druckgasvorrichtungen für Natrium- etc. Lampen anwenden.

Am bequemsten und jeder Zeit zum Gebrauch fertig sind Druckgasbomben (ausser Sauerstoff und Wasserstoff sind auch komprimierte Luft sowie Stickstoff in Stahlbomben käuflich) oder die beschriebene Wasserstrahlsaug- und -druckpumpe[2]). Wird an dieser letzteren das Ventil dem Druck der Wasserleitung und der Durchlässigkeit der Zerstäubungsröhrchen entsprechend eingestellt, so braucht nur der Wasserleitungshahn hinreichend weit geöffnet zu werden, um sofort die stets gleiche Zerstäubung zu erhalten.

Wahl des Brenngases.

Auch bei dieser Lampe empfiehlt sich die Verwendung von Wasserstoff statt Leuchtgas in hohem Masse. Insbesondere für die Herstellung eines intensiven Natriumlichtes bietet der Wasserstoff ein bisher nicht benutztes, aber ausserordentlich zweckmässiges Hilfsmittel. Die grössere Intensität dieser homogenen Lichtquelle ist für polarimetrische und refraktometrische Zwecke ausserordentlich wertvoll und bedeutet geradezu eine allgemeinere Anwendbarkeit und Verschärfung der Methoden. Aufs höchste lässt sich die Intensität steigern, wenn man als Salze leicht Sauerstoff abgebende verwendet (Chlorate, Perchlorate, Nitrate, Superoxyde). Diese können in fester Form wegen der sich bald über die ganze Masse erstreckenden Reaktion für Dauerflammen nicht mit Vorteil verwendet werden, während nach der Druckgasmethode immer nur die zur Färbung der Flamme gebrauchte Substanzmenge in die Flamme gelangt und unter gleichzeitiger Bildung von Sauerstoff-Wasserstoffmischung erglüht.

b. Elektrolytische Zerstäubung.

Die Lampen mit runder Flamme lassen sich durch einige Ergänzungsteile auch für das elektrolytische Zerstäubungsverfahren verwendbar machen, welchem seiner grossen Bequemlichkeit halber in gewissen Fällen der Vorzug gegeben werden mag. Figur 20 stellt eine entsprechend abgeänderte Lampe dar. Statt der Zerstäubungsröhrchen sind in gleicher Weise Kohlenstifte, wie sie für Bogenlampen benutzt werden, vermittelst Kautschukstopfen in die Porzellanküvette eingesetzt.

[1]) Abhandlung II: Diese Zeitschr. **35**, 451 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **35**, 454 (1900).

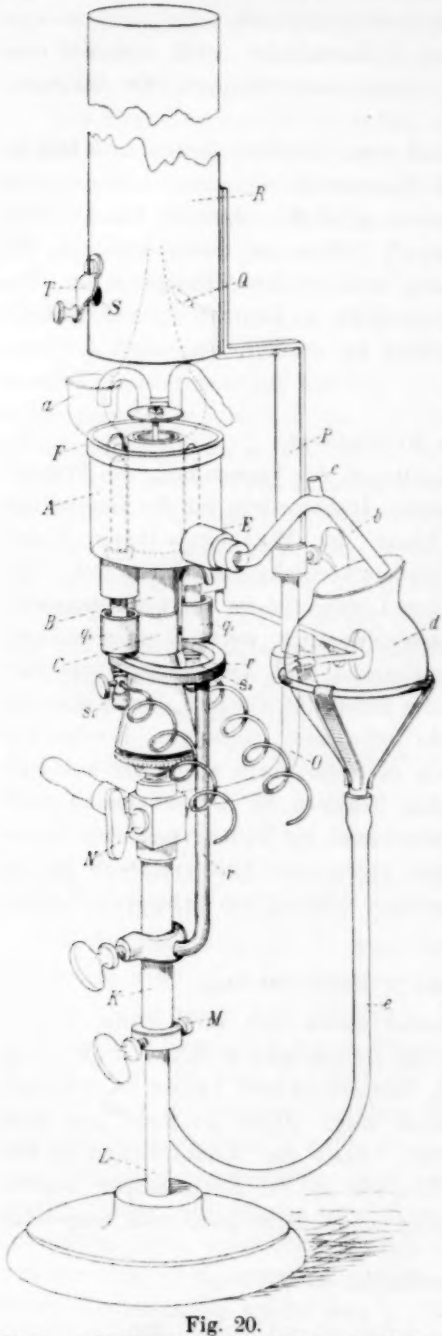


Fig. 20.
Natriumspektrallampe mit elektrolytischer Zerstäubung und Zirkulationskühler. $^3/_{10}$ der wirklichen Grösse.

Das untere Ende der Kohlenstifte wird entweder direkt mit der Stromquelle verbunden oder besser durch Vermittelung eines Quecksilberkontaktes. In der Figur sind Quecksilbernäpfchen q_1 q_2 aus Ebonit auf dem leicht abnehmbaren Metallhalter r befestigt. Das Quecksilber steht in leitender Verbindung mit den von dem Metallhalter isolierten Klemmschrauben s_1 und s_2 und den betreffenden Zuführungsdrähten.

Unter den Klemmschrauben sind Knöpfchen aus Ebonit angebracht, damit durch Berührung mit der konischen Brennererweiterung kein Kurzschluss entsteht.

Statt der Kohlenstifte können natürlich in gewissen Fällen auch Platinelektroden eingeführt werden, wodurch eine leichte Abwaschbarkeit erzielt wird.

Die Anwendung eines Zirkulationskühlers ist bei langdauernden Versuchen hier umsomehr zu empfehlen, als zu der von der Flamme verursachten Erwärmung noch die durch den Strom hervorgerufene hinzukommt.

Die durch Patente geschützten Apparate werden angefertigt und geliefert von der Firma:

Franz Hugershoff, Leipzig.

(Schluss folgt.)

Über die Birotation der d-Glukose.

Von

Yūkichi Ōsaka.

Urech[1]) hat zuerst gezeigt, dass die Geschwindigkeitsformel für Reaktionen erster Ordnung auch den Verlauf der Drehungsabnahme des Milchzuckers, der *d*-Glukose und der Galaktose ausdrückt. Was die *d*-Glukose betrifft, so bestätigten die neuen Untersuchungen von Levy[2]) und von Trey[3]) dieses Verhältnis. Ich habe diese Formel auf andere Zuckerarten aus den Beobachtungen, welche Parcus und Tollens[4]), Günther und Tollens[5]) und Schnelle[6]) gemacht haben, angewendet und habe damit ziemlich gute Zahlen bekommen. Die Beobachtung über Rhamnose ist von Schnelle, diejenige über Fukose von Günther und Tollens und die übrigen sind von Parcus und Tollens. Die Versuchstemperatur war ca. 20°, die Zeit ist nach Minuten gemessen, und die Konzentration c ist g auf 100 ccm der Lösung. Die Konstante wurde in gewöhnlicher Weise nach folgender Formel berechnet:

$$k = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'},$$

wo α_0 die Drehung der Zuckerlösung zur als Ausgangspunkt gewählten Zeit, α_0' die entsprechende schliessliche Drehung am Ende der Reaktion und α diejenige zur Zeit ϑ bedeutet. Ich habe der Bequemlichkeit der Berechnung halber die gewöhnlichen statt der natürlichen Logarithmen benutzt; um die wirklichen Konstanten zu erhalten, muss man meine Konstanten durch den konstanten Faktor 0·4343 dividieren. Die Zahlen sind folgende:

l-Xylose.

$c = 10{\cdot}6640.$ Tabelle 1.

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
0	+ 46°	—	—
1	44·4	0·0209	0·021
2	42·7	0·0442	0·022

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2270 (1883); **17**, 1547 (1884) u. **18**, 3060 (1885).
[2]) Diese Zeitschr. **17**, 301 (1895).
[3]) Diese **18**, 193 (1895) und **22**, 424 (1897).
[4]) Lieb. Ann. **257**, 160 (1890).
[5]) Lieb. Ann. **271**, 90 (1892).
[6]) Inaug.-Diss., Göttingen (1891).

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_v - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_\infty'}$	k
3	41·3	0·0645	0·022
5	38·9	0·1015	0·020
8	35·3	0·1636	0·020
13	30·4	0·2656	0·020
18	26·3	0·3744	0·021
23	23·1	0·4836	0·021
33	19·1	0·6755	0·020
43	16·5	0·8700	0·020
53	14·7	1·0856	0·020
68	13·4	1·3567	0·020
83	12·6	1·6877	0·020
98	12·3	1·9307	0·020
128	11·95	2·8338	0·022
∞	+ 11·90	—	—
			Mittel 0·021

$c = 11·0698$. Tabelle 2.

0	+ 49·0	—	—
1	46·9	0·0256	0·026
2	45·1	0·0488	0·024
3	43·6	0·0692	0·023
4	42·0	0·0919	0·023
5	40·3	0·1175	0·024
7	37·6	0·1616	0·023
10	33·9	0·2302	0·023
15	28·9	0·3446	0·022
20	25·4	0·4474	0·023
25	22·2	0·5691	0·023
35	18·9	0·7452	0·021
45	16·4	0·9519	0·021
55	14·9	1·1497	0·021
70	13·5	1·4855	0·021
85	13·0	1·7196	0·020
100	12·6	2·0876	0·021
115	12·5	2·2637	0·020
∞	+ 12·3	—	—
			Mittel 0·022

Fukose.

$c = 6·9155$. Tabelle 3.

0	— 44·7°	—	—
3	42·7	0·0675	0·023
6	40·8	0·1430	0·024
10	39·1	0·2239	0·022
20	36·0	0·4270	0·021
30	33·7	0·6806	0·023

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
45	32·5	0·9126	0·020
60	31·6	1·2399	0·021
90	31·1	1·6659	0·019
∞	− 30·8	—	—
			Mittel 0·022

l-Arabinose.

$c = 10·2060$. Tabelle 4.

0	+ 87°	—	—
1	84·9	0·0376	0·038
2	83·4	0·0666	0·033
3	81·9	0·0977	0·033
4	81·0	0·1175	0·029
5	79·7	0·1478	0·030
6	78·5	0·1778	0·030
8	76·5	0·2328	0·029
11	73·8	0·3203	0·029
16	70·2	0·4737	0·030
21	67·5	0·6397	0·030
31	64·7	0·9260	0·030
46	62·8	1·3617	0·030
66	61·9	2·1021	0·030
∞	+ 61·7	—	—
			Mittel 0·031

$c = 9·7295$. Tabelle 5.

0	+ 88·1°	—	—
1	85·9	0·0339	0·034
2	84·5	0·0570	0·029
3·5	81·2	0·1167	0·033
4·5	80·0	0·1406	0·031
5·5	78·4	0·1746	0·032
6·5	77·4	0·1974	0·030
7·5	75·8	0·2365	0·032
8·5	74·9	0·2601	0·031
13·5	70·0	0·4177	0·031
18·5	67·0	0·5561	0·030
23·5	64·5	0·7110	0·030
33·5	62·8	0·8648	0·026
43·5	61·1	1·1052	0·026
53·5	59·5	1·6218	0·033
63·5	59·0	2·1659	0·034
∞	+ 58·8	—	—
			Mittel 0·031

	ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0}$	k
		Rhamnose.		
$c = 5$.		Tabelle 6.		
	0	$-1{\cdot}3°$	—	—
	0·5	1·05	0·0296	0·059
	1	0·8	0·0613	0·061
	2	0·6	0·0884	0·044
	3	0·4	0·1174	0·036
	4	$-0{\cdot}15$	0·1566	0·039
	5	$+0{\cdot}1$	0·1996	0·040
	6	0·3	0·2374	0·040
	7·5	0·5	0·2788	0·037
	9	0·75	0·3368	0·037
	10	1·00	0·4037	0·040
	13	1·3	0·5006	0·039
	14·5	1·45	0·5586	0·039
	17·5	1·60	0·6256	0·036
	18	1·60	0·6256	0·035
	20	1·75	0·7047	0·035
	23	2·00	0·8808	0·038
	25	2·10	0·9777	0·039
	28	2·15	1·0357	0·037
	31	2·20	1·1027	0·036
	36	2·30	1·2788	0·036
	40	2·35	1·4037	0·035
	45	2·40	1·5798	0·035
	∞	$+2{\cdot}50$	—	—
				Mittel 0·040
$c = 10$.		Tabelle 7.		
	0	$-1{\cdot}8°$	—	—
	1	1·5	0·0197	0·020
	2·5	0·9	0·0621	0·025
	3	$-0{\cdot}5$	0·0929	0·031
	4	0·0	0·1347	0·034
	4·5	$+0{\cdot}25$	0·1572	0·035
	5	0·40	0·1743	0·034
	6·5	0·90	0·2218	0·034
	7	1·20	0·2553	0·036
	7·5	1·35	0·2730	0·035
	8·5	1·80	0·3310	0·039
	9·5	2·10	0·3745	0·039
	10	2·20	0·3900	0·039
	11·5	2·50	0·4401	0·038
	12·5	2·75	0·4669	0·037
	14·5	3·15	0·5740	0·040

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
16·5	3·50	0·6679	0·040
19	3·70	0·7324	0·039
20·5	3·90	0·8071	0·039
22·5	4·20	0·9542	0·042
23·5	4·25	0·9842	0·042
24·5	4·30	1·0164	0·041
26·5	4·40	1·0889	0·041
28·5	4·50	1·1761	0·041
29·5	4·50	1·1761	0·040
32·5	4·65	1·3522	0·041
37·5	4·80	1·6532	0·044
45·5	4·90	2·1303	0·046
∞	4·95	—	—
			Mittel 0·037

$c = 20$.

Tabelle 8.

0	— 2·25°	—	—
1	1·60	0·0241	0·024
2	— 0·60	0·0640	0·032
3	+ 0·20	0·0987	0·033
3·5	0·90	0·1316	0·038
4	1·45	0·1593	0·040
5	2·05	0·1917	0·038
6	2·80	0·2359	0·039
6·5	3·25	0·2648	0·041
7·5	3·60	0·2886	0·038
8·5	4·10	0·3251	0·038
9·5	4·70	0·3734	0·039
10·5	5·10	0·4089	0·039
11	5·40	0·4375	0·040
12	5·90	0·4899	0·041
12·5	6·10	0·5128	0·041
13·5	6·43	0·5534	0·041
14·5	6·55	0·5691	0·039
16·5	7·15	0·6578	0·040
17·5	7·40	0·7008	0·040
18	7·70	0·7588	0·042
18·5	7·70	0·7588	0·041
19·5	7·90	0·8022	0·041
22·5	8·30	0·9049	0·040
23·5	8·50	0·9671	0·041
24·5	8·60	1·0018	0·041
26·5	8·90	1·1268	0·043
27·5	8·90	1·1268	0·041
29	9·00	1·1779	0·041

	ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
	30·5	9·10	1·2359	0·041
	32·5	9·20	1·3028	0·040
	35	9·30	1·3820	0·040
	38	9·50	1·6039	0·042
	41·5	9·50	1·6039	0·039
	46	9·60	1·7800	0·039
	∞	+ 9·80	—	—
				Mittel 0·039

$c = 20$. Tabelle 9.

	0	− 2·2°	—	—
	2	− 0·3	0·0338	0·017
	3	+ 0·6	0·1149	0·038
	3·5	1·00	0·1341	0·038
	5	1·80	0·1752	0·035
	6	2·30	0·2031	0·034
	6·5	2·60	0·2207	0·034
	7·5	3·30	0·2648	0·035
	8	3·55	0·2782	0·035
	9	4·05	0·3176	0·035
	10	4·50	0·3526	0·035
	10·5	4·95	0·3908	0·037
	11·5	5·30	0·4230	0·037
	12	5·60	0·4526	0·038
	13	6·00	0·4955	0·038
	14	6·30	0·5308	0·038
	16	6·90	0·6112	0·038
	17	7·20	0·6578	0·039
	18	7·40	0·6918	0·038
	19	7·60	0·7288	0·038
	21	8·00	0·8138	0·039
	22	8·15	0·8380	0·038
	23	8·30	0·8907	0·039
	25	8·55	0·9507	0·038
	25·5	8·60	0·9841	0·038
	28	8·80	1·0598	0·038
	30	9·00	1·1516	0·038
	31·5	9·15	1·2359	0·039
	34	9·40	1·4278	0·042
	36·5	9·45	1·4789	0·040
	40	9·55	1·6039	0·040
	47	9·70	1·9049	0·041
	55	9·80	2·3820	0·043
	∞	+ 9·85	—	—
				Mittel 0·037

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
$c = 25$.	Tabelle 10.		
0	+ 1·1°	—	—
1	2·0	0·0365	0·036
2	3·1	0·0854	0·043
3	4·0	0·1301	0·043
4	5·0	0·1859	0·046
5	5·7	0·2297	0·046
6	6·3	0·2710	0·045
7	6·8	0·3088	0·044
8	7·3	0·3502	0·044
9	7·8	0·3960	0·044
10	8·2	0·4364	0·044
11	8·6	0·4810	0·044
12	9·0	0·5307	0·044
13	9·3	0·5721	0·044
14	9·6	0·6188	0·044
15	9·85	0·6600	0·044
16	10·1	0·7068	0·044
18	10·5	0·7939	0·044
20	10·8	0·8731	0·044
22	11·05	0·9523	0·043
24	11·25	1·0280	0·043
27	11·50	1·1461	0·042
30	11·75	1·3088	0·044
35	11·9	1·4471	0·041
45	12·1	1·7482	0·038
∞	+ 12·3	—	—
			Mittel 0·043

d-Fruktose.

$c = 9{\cdot}9870$.	Tabelle 11.		
0	− 60·05°	—	—
1	59·05	0·0681	0·068
1·5	58·05	0·1489	0·099
2	57·05	0·2483	0·124
3	56·55	0·3080	0·103
4	56·25	0·3482	0·087
9	54·15	0·8426	0·094
14	53·55	1·2471	0·089
19	53·35	1·5594	0·082
∞	− 53·16	—	—
			Mittel 0·093

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_\infty}$	k
$c = 10{\cdot}1165$.		Tabelle 12.	
0	$-55{\cdot}9°$	—	—
2	55·1	0·2057	0·103
3	54·9	0·2771	0·092
4	54·6	0·4125	0·103
6	54·3	0·6103	0·102
9	54·1	0·8212	0·091
∞	$-53{\cdot}78$	—	—
			Mittel 0·098

d-Galaktose.

$c = 10{\cdot}2045$.		Tabelle 13.	
0	$+69{\cdot}3°$	—	—
1	68·7	0·0120	0·0120
2	68·2	0·0222	0·0111
3	67·5	0·0371	0·0124
4	67·0	0·0480	0·0120
5	66·6	0·0570	0·0114
6	66·1	0·0684	0·0114
7	65·6	0·0801	0·0114
8	65·1	0·0921	0·0115
13	63·3	0·1386	0·0107
18	61·8	0·1818	0·0101
23	60·4	0·2259	0·0098
33	58·0	0·3140	0·0095
43	55·6	0·4249	0·0099
53	54·1	0·5121	0·0097
68	52·1	0·6647	0·0098
83	50·8	0·8036	0·0097
113	49·3	1·0503	0·0093
173	48·0	1·5285	0·0088
∞	$+47{\cdot}35$	—	—
			Mittel 0·0106
$c = 11{\cdot}0810$.		Tabelle 14.	
0	$+75{\cdot}1°$	—	—
1	74·4	0·0131	0·0131
2	73·7	0·0265	0·0132
3	73·2	0·0364	0·0121
6	72·1	0·0590	0·0098
8	71·1	0·0806	0·0101
13	69·0	0·1299	0·0100
18	67·4	0·1715	0·0095
23	65·9	0·2145	0·0092

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
33	63·3	0·3010	0·0091
43	61·4	0·3773	0·0083
53	59·8	0·4538	0·0086
68	57·4	0·6020	0·0089
113	53·8	1·0112	0·0089
188	52·1	1·5947	0·0085
233	51·9	1·7708	0·0076
∞	+ 51·5	—	—
			Mittel 0·0098

Maltose.

$c = 9·6790.$ Tabelle 15.

0	+ 64·3	—	—
2	64·8	0·0265	0·0133
4	65·0	0·0376	0·0094
8	65·5	0·0666	0·0083
13	66·2	0·1107	0·0085
18	66·8	0·1524	0·0085
28	67·8	0·2323	0·0083
38	68·8	0·3303	0·0087
48	69·4	0·4019	0·0084
63	70·5	0·5747	0·0091
93	71·6	0·8662	0·0093
108	71·9	0·9975	0·0092
123	72·1	1·1140	0·0091
213	72·5	1·5290	0·0092
∞	+ 72·75	—	—
			Mittel 0·0089

$c = 10·040.$ Tabelle 16.

0	+ 65·8°	—	—
2	66·3	0·0230	0·0110
7	66·7	0·0423	0·0060
12	67·1	0·0625	0·0052
22	68·0	0·1117	0·0051
37	69·0	0·1739	0·0047
52	70·6	0·2966	0·0057
82	72·2	0·4683	0·0057
112	73·3	0·6444	0·0058
142	73·9	0·7827	0·0055
172	74·4	0·9454	0·0055
292	75·26	1·6066	0·0055
412	75·37	1·8729	0·0045
∞	+ 75·50	—	—
			Mittel 0·0058

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
$c = 10{\cdot}3220.$		Tabelle 17.	
0	$+ 67{\cdot}3°$	—	—
2	67·7	0·0174	0·0087
4	68·2	0·0401	0·0100
6	68·4	0·0496	0·0083
9	68·7	0·0641	0·0071
14	69·3	0·0948	0·0068
24	70·3	0·1513	0·0063
44	72·0	0·2682	0·0061
54	73·0	0·3554	0·0066
84	74·5	0·5315	0·0063
114	75·5	0·7076	0·0062
174	76·6	1·0544	0·0061
264	77·3	1·7076	0·0065
∞	$+ 77{\cdot}5$	—	—
			Mittel 0·0070

Milchzucker.

$c = 4{\cdot}841.$		Tabelle 18.	
0	$+ 23{\cdot}2°$	—	—
2	23·1	0·0051	0·0026
7	22·7	0·0263	0·0038
12	22·3	0·0486	0·0041
22	21·4	0·1033	0·0047
37	20·5	0·1660	0·0045
52	19·6	0·2392	0·0046
82	18·4	0·3612	0·0044
112	17·4	0·4970	0·0047
142	16·5	0·6741	0·0044
172	16·1	0·7833	0·0046
247	15·2	1·2304	0·0050
292	15·0	1·4523	0·0052
352	14·95	1·5315	0·0043
412	14·9	1·6284	0·0040
∞	$+ 14{\cdot}7$	—	—
			Mittel 0·0043
$c = 7{\cdot}0642.$		Tabelle 19.	
0	$+ 32{\cdot}2°$	—	—
5	31·5	0·0294	0·0059
15	30·6	0·0701	0·0047
50	28·0	0·2153	0·0043
95	25·3	0·4460	0·0047
185	22·8	0·9012	0·0049
275	22·15	1·1864	0·0043
395	21·6	1·8554	0·0047
∞	$+ 21{\cdot}45$	—	—
			Mittel 0·0048

Diese Geschwindigkeitskonstanten bei ca. 20° sind, ihrer Grösse nach geordnet, folgende:

Tabelle 20.

d-Fruktose	0·096
Rhamnose	0·039
l-Arabinose	0·031
Fukose	0·022
l-Xylose	0·022
d-Galaktose	0·0102
Maltose	0·0072
Milchzucker	0·0046

Wie man sieht, vermehrten oder verminderten sich die Konstanten in einigen Fällen allmählich im Laufe der Reaktion, aber die Abweichung ist, wie ich glaube, den Versuchsfehlern zuzuschreiben, und man kann mit Sicherheit sagen, dass der Verlauf der Drehungsveränderung der Zuckerarten, mit denen Versuche gemacht wurden, durch die Geschwindigkeitsformel für die Reaktion erster Ordnung ausgedrückt werden kann.

Nun erhebt sich die Frage, was die Ursache dieser Erscheinung sei[1]). Levy[2]) und Trey[3]) haben den Einfluss von verschiedenen Stoffen auf die Geschwindigkeit untersucht. Nach ihnen ist der Einfluss der Alkalien sehr gross, und jener der starken Säuren weniger bedeutend, aber neutrale Salze[4]) haben noch sehr viel weniger bemerkenswerten Einfluss, wenn keine Hydrolyse vorhanden ist. Aus diesen Forschungen und auch aus der schon lange bekannten Thatsache, dass die Geschwindigkeit in alkalischen Lösungen sehr gross ist, und dass[5]) sich keine Spur von Birotation bei 0·1 % Ammoniakwasser mehr zeigt, geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass diese Erscheinung die Folge der katalytischen Wirkung der Hydroxyl- und auch der Wasserstoffionen ist, obgleich die Wirkung der letzteren gegenüber jener der ersteren sich als sehr schwach zeigt. Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, unternahm ich es daher,

[1]) Vergl. z. B. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume (2. Aufl.) 110—112; Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. Trav. Chim. **14**, 201 (1895).

[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

[4]) Trey (loc. cit.) hat gefunden, dass Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat (0·2383 g, resp. 0·3005 g in 100 ccm der Lösung) viel grösseren Einfluss als äquivalente Mengen von Salz- und Schwefelsäure ausüben. Aber dieser Einfluss ist sehr viel grösser, als ich nach meiner Erfahrung von diesen Salzen erwarten kann. Ich habe daher einen Versuch mit umkrystallisiertem Magnesiumsulfat (0·246 g in 100 ccm der Lösung) gemacht und keinen bedeutenden Einfluss dieses Salzes beobachtet.

[5]) Schulze und Tollens, Lieb. Ann. **271**, 51 (1892).

dieses Verhältnis näher zu untersuchen, um auch den quantitativen Zusammenhang zwischen der Konzentration der Hydroxyl-, resp. der Wasserstoffionen und der Geschwindigkeitskonstante zu finden, der bisher fehlte.

Die Ausführung der Experimente ist schon von verschiedenen Autoren ausführlich beschrieben worden, und deshalb sollen nur einige wesentliche Punkte hervorgehoben werden.

Die *d*-Glukose war als rein und wasserfrei von Merck in Darmstadt bezogen und wurde nach Soxhlet[1]) durch Umkrystallisation aus wasserhaltigem Methylalkohol gereinigt. 1 g dieser wasserfreien *d*-Glukose wurde in einer geringen Menge Wassers aufgelöst, die Lösung wurde nach dem Zusatz des Katalysators zu 20 ccm verdünnt und in einem Röhrchen polarisiert. Während des Versuches wurde das Wasser des grossen Thermostaten im Laboratorium bei 25·0° durch einen Heissluftmotor durch den Mantel des Röhrchens gepumpt, um eine konstante Temperatur zu erhalten.

Die Beobachtung geschah in einem 2·23 dm-Rohr mit Hilfe eines Halbschattenapparates, der $^1/_{12}{}^\circ$ ablesen lässt, aber die Geschwindigkeit der Reaktion war sehr gross, und die Unsicherheit stieg in einigen Fällen bis auf $^1/_3{}^\circ$.

Bei diesen Versuchen wurde Wasser gebraucht, dessen spezifische Leitfähigkeit 2 bis 3×10^{-6} in den üblichen Einheiten betrug. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Versuche bloss mit diesem Wasser, ohne Zusatz von anderen Stoffen.

Tabelle 21.

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
0	10·50°	—	—
3	10·14	0·0358	0·0113
9	9·60	0·0901	0·0100
15	9·02	0·1601	0·0107
21	8·62	0·2158	0·0103
27	8·13	0·2956	0·0109
33	7·87	0·3447	0·0104
39	7·58	0·4070	0·0103
45	7·23	0·4965	0·0110
51	7·08	0·5413	0·0106
60	6·82	0·6320	0·0105
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0106

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **21**, 246 (1880).

Tabelle 22.

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
0	9·50°	—	—
5	9·05	0·0548	0·0110
10	8·77	0·0927	0·0093
15	8·39	0·1500	0·0100
25	7·79	0·2597	0·0104
35	7·33	0·3676	0·0105
50	6·90	0·5006	0·0100
65	6·57	0·6403	0·0099
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0102

Die saure Natur der d-Glukose.

C. Kullgren hat in dem Arrheniusschen Laboratorium gezeigt dass die Geschwindigkeit der Verseifung des Äthylacetats durch Natriumhydroxyd verkleinert wird, wenn Rohrzucker oder einige andere Stoffe in der Lösung vorhanden sind, und dass Rohrzucker sich daher wie eine Säure verhält. Neuerdings hat E. Cohen[1]) dieselben Versuche mit einigen Zuckerarten ausgeführt und ähnliche Resultate erhalten. Bei 25° und mit 1/40-norm. Äthylacetat und 1/40-norm. Natriumhydroxyd hat er im Falle von *d*-Glukose folgende Zahlen bekommen:

Tabelle 23.

Konzentration der *d*-Glukose.					
$^1/_5$-norm.	$^1/_{10}$-norm.	$^1/_{20}$-norm.	$^1/_{40}$-norm.	$^1/_{80}$-norm	0
Geschwindigkeitskonstante der Verseifung.					
0·79	1·37	2·32	3·69	4·79	6·86

Wie er bemerkte, kann, wenn *d*-Glukose eine schwache Säure ist, in der Lösung das folgende Gleichgewicht stattfinden:

$$C_6H_{11}O_6Na + HOH \rightleftarrows C_6H_{12}O_6 + HONa.$$

Unter diesen Annahmen habe ich die Dissociationskonstante der *d*-Glukose berechnet, und zwar wie folgt:

Arrhenius[2]) hat gezeigt, dass man in solchem Falle folgende Gleichgewichtsgleichung erhält:

$$D.M.\ (\text{Wasser}) \times D.M.\ (\text{Natriumglukosat}) = D.M.\ (\text{Glukose}) \times D.M.\ (\text{Natriumhydroxyd}),$$

[1]) Konigl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. 25. Mai 1900.
[2]) Diese Zeitschr. **5**, 8 (1890).

wo *D. M.* die dissociierte Menge bedeutet. Und er hat auch gezeigt[1]), dass man den Dissociationsgrad eines sehr schwachen Elektrolyts durch K/T ausdrücken kann, wo K die Dissociationskonstante des Elektrolyts, und T die totale Konzentration von allen Ionen in der Lösung ist[2]).

Wir setzen: K_W = die Dissociationskonstante des Wassers, K_G = die der d-Glukose, C_{NaOH}, C_A = die anfänglichen Konzentrationen (g-Mol pro Liter) des gesamten Natriumhydroxyds, resp. des Äthylacetats, C_G = die Konzentration der gesamten d-Glukose, X = die Konzentration des freien Alkalis und x = die des gebildeten Natriumacetats, beide zur Zeit ϑ (in Minuten).

Dann ist

$C_{NaOH} - X - x$ die Konzentration des Natriumglukosats zur Zeit ϑ,

$C_G - (C_{NaOH} - X - x)$ die Konzentration der freien d-Glukose zur Zeit ϑ,

und daher erhalten wir nach Arrhenius die Gleichgewichtsgleichung:

$$K_W 55{\cdot}5\ (C_{NaOH} - X - x) = K_G\, X\, (C_G - C_{NaOH} + X + x), \quad (1)$$

wo 55·5 die Konzentration des Wassers ist, und hier habe ich die Dissociationsgrade des Alkalis und des Salzes = 1 gesetzt. Setzt man:

$$\frac{K_W 55{\cdot}5}{K_G} = K, \quad (2)$$

dann wird Gleichung (1):

$$K(C_{NaOH} - x) - KX = X\,[C_G - (C_{NaOH} - x)] + X^2$$

oder: $$X^2 + [C_G - (C_{NaOH} - x) + K]\,X - K(C_{NaOH} - x) = 0.$$

Daraus folgt:

$$X = \frac{-[C_G - (C_{NaOH} - x) + K] + \sqrt{[C_G - (C_{NaOH} - x) + K]^2 + 4K(C_{NaOH} - x)}}{2}$$

Nun ist die Geschwindigkeitsformel der Verseifung bekanntlich:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \varkappa(C_A - x)\,X.$$

Hierin bedeutet $\varkappa$ die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante in Gegenwart von reinem Alkali ohne d-Glukose, welche von Cohen zu $\varkappa = 6{\cdot}86$ bestimmt wurde. Daher nach Gleichung (3):

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 408 (1894).

[2]) Es ist indes zu beachten, dass T nicht die Gesamtkonzentration der Kationen und Anionen bedeutet, — ein Missverständnis, zu dem der Wortlauf der Arrheniusschen Abhandlung leicht führen kann —, sondern die der Kationen oder Kationen, wie sich aus einer einfachen Überlegung ergiebt.

$$2\frac{dx}{d\vartheta} = \varkappa(C_A - x)\left\{\sqrt{[C_G - (C_{NaOH} - x) + K]^2 + 4K(C_{NaOH} - x)} - [C_G - (C_{NaOH} - x) + K]\right\}$$

oder:

$$\left(\frac{2\frac{dx}{d\vartheta}}{\varkappa(C_A - x)} + [C_G - (C_{NaOH} - x) + K]\right)^2 = [C_G - (C_{NaOH} - x) + K]^2 + 4K(C_{NaOH} - x),$$

oder:

$$\left[\frac{\frac{dx}{d\vartheta}}{\varkappa(C_A - x)}\right]^2 + [C_G - (C_{NaOH} - x) + K]\frac{\frac{dx}{d\vartheta}}{\varkappa(C_A - x)} = K(C_{NaOH} - x)$$

und schliesslich:

$$\left[(C_{NaOH} - x) - \frac{\frac{dx}{d\vartheta}}{\varkappa(C_A - x)}\right]K = \frac{\frac{dx}{d\vartheta}}{\varkappa(C_A - x)}\left[\frac{\frac{dx}{d\vartheta}}{\varkappa(C_A - x)} + C_G - (C_{NaOH} - x)\right]. \quad (4)$$

Aus dieser Gleichung (4) habe ich nun K berechnet, da ich die zusammengehörigen Werte von $\frac{dx}{d\vartheta}$, x zu derselben Zeit ϑ, sowie die Grösse C_{NaOH}, C_A und C_G und $\varkappa$ aus Cohens Versuchen kenne.

Um die Werte von $\frac{dx}{d\vartheta}$ zu ermitteln, habe ich die Resultate Cohens graphisch ausgedrückt, x als Ordinate und ϑ als Abscisse, dann ist bekanntlich angenähert:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \frac{x - x'}{\vartheta},$$

wo x' die Ordinate des Schnittpunkts der Tangente an dem Punkte (x, ϑ) in der Ordinatenaxe ist. Die folgenden Tabellen enthalten meine Berechnung mit Hilfe der Kurven aus Gleichung (3).

Tabelle 24.

(Aus der Tabelle 14 Cohens.)

$C_G = 0{\cdot}20$. $C_{NaOH} = C_A = 0{\cdot}025$.

ϑ	x	x'	$\frac{dx}{d\vartheta}$	$C_A - x$ oder $C_{NaOH} - x$	K
25	0·0089	0·0039	0·00020	0·0161	0·024
30	0·0098	0·0044	0·00018	0·0152	0·024
37	0·0110	0·0052	0·00016	0·0140	0·025
45	0·0122	0·0062	0·00013	0·0128	0·025
52	0·0131	0·0069	0·00012	0·0119	0·027
60	0·0140	0·0079	0·00010	0·0110	0·026

ϑ	x	x'	$\frac{dx}{d\vartheta}$	$C_A - x$ oder $C_{NaOH} - x$	K
70	0·0149	0·0090	0·000084	0·0101	0·026
80	0·0157	0·0098	0·000074	0·0093	0·027
90	0·0164	0·0108	0·000062	0·0086	0·027
					Mittel 0·026

Tabelle 25.

(Aus der Tabelle 15 Cohens.)

$C_G = 0{\cdot}10.$ $C_{NaOH} = C_A = 0{\cdot}025.$

20	0·0108	0·0053	0·00028	0·0142	0·022
25	0·0121	0·0065	0·00022	0·0129	0·021
30	0·0132	0·0077	0·00018	0·0118	0·021
35	0·0140	0·0084	0·00016	0·0110	0·022
45	0·0154	0·0098	0·00012	0·0096	0·022
60	0·0170	0·0120	0·000083	0·0080	0·022
					Mittel 0·022

Tabelle 26.

(Aus der Tabelle 16 Cohens.)

$C_G = 0{\cdot}050.$ $C_{NaOH} = C_A = 0{\cdot}025.$

10	0·0099	0·0045	0·00054	0·0151	0·021
12	0·0109	0·0054	0·00046	0·0141	0·021
14	0·0118	0·0061	0·00041	0·0132	0·021
16	0·0125	0·0067	0·00036	0·0125	0·021
18	0·0132	0·0075	0·00032	0·0118	0·021
20	0·0138	0·0081	0·00029	0·0112	0·022
25	0·0150	0·0093	0·00023	0·0100	0·022
					Mittel 0·021

Tabelle 27.

(Aus der Tabelle 17 Cohens.)

$C_G = 0{\cdot}025.$ $C_{NaOH} = C_A = 0{\cdot}025.$

7	0·0105	0·0051	0·00077	0·0145	0·021
8	0·0112	0·0058	0·00068	0·0138	0·020
9	0·0119	0·0063	0·00062	0·0131	0·021
10	0·0125	0·0068	0·00057	0·0125	0·022
11	0·0130	0·0072	0·00053	0·0120	0·022
12	0·0135	0·0076	0·00050	0·0115	0·024
13	0·0140	0·0081	0·00045	0·0110	0·024
14	0·0145	0·0087	0·00041	0·0105	0·024
					Mittel 0·022

Tabelle 28.

(Aus der Tabelle 18 Cohens.)

$C_G = 0{\cdot}0125.$ $C_{NaOH} = C_A = 0{\cdot}025.$

6	0·0111	0·0053	0·00097	0·0139	0·024
8	0·0128	0·0070	0·00073	0·0122	0·022
9	0·0135	0·0080	0·00061	0·0115	0·018
10	0·0141	0·0088	0·00053	0·0109	0·016
12	0·0150	0·0098	0·00043	0·0100	0·015
15	0·0162	0·0107	0·00037	0·0088	0·022
					Mittel 0·020

Die folgende Tabelle enthält nun die sämtlichen Resultate.

Tabelle 29.

	C_G	K
I.	0·200	0·026
II.	0·100	0·022
III.	0·050	0·021
IV.	0·025	0·022
V.	0·0125	0·020
		Mittel 0·022

Wenn man $55{\cdot}5\,K_W = 1{\cdot}3 \times 10^{-14}$ setzt[1]), folgt aus Gleichung (2):

$$K_G = \frac{K_W 55{\cdot}5}{K} = \frac{1{\cdot}3 \times 10^{-14}}{0{\cdot}022} = 5{\cdot}9 \times 10^{-13}.$$

Trey[2]) hat die elektrische Leitfähigkeit der *d*-Glukoselösungen gemessen, wenn verschiedene Stoffe darin vorhanden sind. Nach ihm wird die Leitfähigkeit der Salz- und Säurelösungen etwas verkleinert durch die Gegenwart der *d*-Glukose, wie die folgenden Beispiele zeigen. Die Temperatur war 25°, die Menge der Stoffe ist g pro 100 ccm der Lösungen, und L drückt die mit 1000 multiplizierte spezifische Leitfähigkeit aus.

Tabelle 30.

d-Glukose	Salzsäure	ϑ	L
2·2500	0	15	0·0725
		1440	0·0725
2·2500	0·1822	5	17·6492
		1440	17·6039
0	0·1822		18·7270

Tabelle 31.

d-Glukose	Schwefelsäure		
2·2500	0·2451	15	6·5564
		1440	6·4691
0	0·2451		6·8859

Tabelle 32.

d-Glukose	Natriumchlorid		
2·2500	0·2925	15	4·9427
		1440	4·9543
0	0·2925		5·1897

Tabelle 33.

d-Glukose	Natriumkarbonat		
2·2500	0·2650	15	3·7989
		1440	3·8027
0	0·2650		4·2675

[1]) Löwenherz, Diese Zeitschr. **25**, 392 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **22**, 424 (1897).

Aber mit Natriumhydroxyd und Ammoniak waren die Resultate ganz anders.

Tabelle 34.

d-Glukose	Natriumhydroxyd	ϑ	L
2·2500	0·2000	15	4·1110
		1440	3·9894
		93600	3·5227
0	0·2000		10·1833

Tabelle 35.

d-Glukose	Ammoniak		
2·2500	0·0850	15	0·5236
		1440	0·5240
0	0·0850		0·4930

Wie man aus diesen Tabellen sieht, wird durch *d*-Glukose die Leitfähigkeit der Natriumhydroxydlösung bedeutend verkleinert und diejenige des Ammoniaks etwas vergrössert.

Ich werde nun untersuchen, ob diese Erscheinungen ihre Ursache in der sauren Natur der *d*-Glukose haben kann. Wenn Y die Konzentration des Glukosesalzes in Mol pro Liter ist, und C_G, C_{NaOH}, K_W und K_G ihre frühere Bedeutung haben, dann erhalten wir für die Hydrolyse des Glukosesalzes die folgende Gleichgewichtsgleichung:

$$K_W 55{\cdot}5\, Y = K_G\,(C_{NaOH} - Y)(C_G - Y). \qquad (5)$$

Hierin sind die Dissociationsgrade des Salzes und des Alkalis gleich 1 gesetzt. Setzt man wie früher:

$$\frac{K_W 55{\cdot}5}{K_G} = K,$$

dann wird die Gleichung (5):

$$Y^2 - (C_{NaOH} + C_G + K)\, Y + C_G\, C_{NaOH} = 0$$

$$\text{oder } Y = \frac{C_{NaOH} + C_G + K - \sqrt{(C_{NaOH} + C_G + K)^2 - 4 C_G\, C_{NaOH}}}{2}. \qquad (6)$$

Nun haben wir aus der Tabelle 34 $C_G = 0{\cdot}125$, $C_{NaOH} = 0{\cdot}0488$, und wir kennen ausserdem $K = 0{\cdot}022$, so erhalten wir aus Gleichung (6):

$$Y = 0{\cdot}0389.$$

Die beiden Lösungen haben also die folgende Zusammensetzung:

1. mit *d*-Glukose:

$0{\cdot}0389\,(C_6H_{11}O_6Na) + 0{\cdot}0099\,(NaOH) + 0{\cdot}0961\,(C_6H_{12}O_6)$;

2. ohne *d*-Glukose:

$0{\cdot}0488\,(NaOH)$.

Wenn man nun annimmt, dass die Leitfähigkeit des Glukosesalzes und

jene des kapronsauren Salzes ($C_6H_{11}O_2Na$) gleich sind, und dass die Leitfähigkeit der Lösung (1) die Summe der Leitfähigkeit des Glukosesalzes und jener des freien Alkalis ist, dann ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten der beiden Lösungen ungefähr:

$$0{\cdot}0389 \times 64{\cdot}4 + 0{\cdot}0099 \times 216 : 0{\cdot}0488 \times 216$$

oder

$$4{\cdot}6 : 10{\cdot}5,$$

wo 64·4 die molekulare Leitfähigkeit (μ_{32}) des Natriumkapronats[1]) und 216 diejenige des Natriumhydroxyds ist. Wie man sieht, ist dies Verhältnis beinahe jenes, welches Trey experimentell gefunden hat.

In ähnlicher Weisse haben wir für den Fall der Tabelle 35 die folgende Gleichgewichtsgleichung:

$$KY = (C_G - Y)\, d_B\, (C_B - Y),$$

wo d_B den Dissociationsgrad und C_B die Gesamtkonzentration des Ammoniumhydroxyds bedeutet. Durch Transformation erhält man:

$$d_B Y^2 - [(C_G + C_B)\, d_B + K]\, Y + d_B C_B C_G = 0,$$

oder: $$Y = \frac{(C_G + C_B)\, d_B + K - \sqrt{[(C_G + C_B)\, d_B + K]^2 - 4 d_B{}^2 C_B C_G}}{2 d_B},$$

oder: $$Y = \frac{[(C_G + C_B)\, d_B + K]\left\{1 - \sqrt{1 - \frac{4 d_B^2 C_B C_G}{[(C_G + C_B)\, d_B + K]^2}}\right\}}{2 d_B}.$$

Entwickelt man diese in einer Reihe, so wird:

$$Y = \frac{(C_G + C_B) d_B + K}{2 d_B}\left[1 - \left(1 - \frac{2 d_B^2 C_B C_G}{[(C_G + C_B)\, d_B + K]^2} + \cdots\right)\right].$$

Nun ist in diesem Falle $2 d_B^2 C_B C_G$ gegen $[(C_G + C_B)\, d_B + K]^2$ ziemlich klein[2]), daher erhält man, wenn man die höheren Potenzen des Bruches vernachlässigt:

$$Y = \frac{d_B C_B C_G}{(C_G + C_B)\, d_B + K}$$

oder:

$$d_B = \frac{KY}{C_G C_B - (C_B + C_G)\, Y}.$$

Da Y gegen C_B und C_G ziemlich klein ist, kann man annähernd setzen:

$$d_B = \frac{KY}{C_B C_G}. \qquad (7)$$

Wir haben auch für die elektrolytische Dissociation des Ammoniumhydroxyds die folgende Gleichgewichtsgleichung:

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 845 (1888).

[2]) $C_B = 0{\cdot}050$, $C_G = 0{\cdot}125$, $K = 0{\cdot}022$ und $d_B < 0{\cdot}03$.

$$K_B(1-d_B)(C_B-Y) = d_B(C_B-Y)[(C_B-Y)d_B+Y],$$

wo K_B ($=2{\cdot}3\times10^{-5}$) die Dissociationskonstante des Ammoniumhydroxyds[1]) ist. Da d_B gegen 1 verschwindet, erhält man:

$$K_B = d_B(d_B C_B + Y)$$

oder:

$$C_B d_B^2 + Y d_B - K_B = 0$$

oder:

$$d_B = \frac{\sqrt{Y^2+4K_BC_B}-Y}{2C_B}. \qquad (8)$$

Durch Eliminierung von d_B in den Gleichungen (7) und (8) erhält man:

$$\frac{KY}{C_G C_B} = \frac{\sqrt{Y^2+4K_BC_B}-Y}{2C_B}.$$

Durch Transformation:

$$C_G\sqrt{Y^2+4K_BC_B} = (C_G+2K)Y$$

oder:

$$Y^2 = \frac{4K_BC_BC_G^2}{(C_G+2K)^2-C_G^2}.$$

Wenn man nun die numerischen Werte substituiert, erhält man:

$$Y = 0{\cdot}0024.$$

Die beiden Lösungen haben also in diesem Falle die folgenden Zusammensetzungen:

1. mit *d*-Glukose:

$$0{\cdot}0024\,(C_6H_{11}O_6NH_4) + 0{\cdot}0476\,(HONH_4) + 0{\cdot}1226\,(C_6H_{12}O_6),$$

2. ohne *d*-Glukose:

$$0{\cdot}050\,(HONH_4).$$

Dann haben wir aus der Gleichung (6):

$$d_B = \frac{0{\cdot}022\times0{\cdot}0017}{0{\cdot}125\times0{\cdot}025} = 0{\cdot}016.$$

Da der Grenzwert der Molekularleitfähigkeit des Ammoniumhydroxyds 237 ist, ist die Molekularleitfähigkeit dieses Ammoniumhydroxyds ($d_B = 0{\cdot}016$) $0{\cdot}016\times238 = 3{\cdot}8$. Und da die Molekularleitfähigkeit des Natriumkapronats von der Verdünnung 400 ungefähr 72 und der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen $NH_4^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ ungefähr 20 ist, habe ich die Molekularleitfähigkeit des Ammoniumsalzes ($v = 1/0{\cdot}0024$) gleich 92 gesetzt. Daher für das Verhältnis der Leitfähigkeiten der beiden Lösungen (1) und (2) haben wir:

$$0{\cdot}0024\times92 + 0{\cdot}0476\times3{\cdot}8 : 0{\cdot}050\times4{\cdot}9$$

$$0{\cdot}402 : 0{\cdot}245$$

oder:

$$1{\cdot}6 : 1{\cdot}0,$$

[1]) Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 294 (1894).

wo 4·9 die Molekularleitfähigkeit des Ammoniumhydroxyds ($v = 1/0{\cdot}05$) ist.

Wie ersichtlich, ist dies etwas grösser als das Verhältnis, welches Trey experimentell gefunden hat, nämlich:

$$0{\cdot}524 : 0{\cdot}4930 = 1{\cdot}06 : 1{\cdot}0,$$

aber meine Berechnung zeigt, dass die Leitfähigkeit des Ammoniumhydroxyds durch Zusatz von *d*-Glukose vergrössert werden muss, wie die Beobachtung Treys beweist.

Wir haben daher bei dieser Erscheinung wieder einen Beweis gehabt, dass *d*-Glukose eine schwache Säure ist.

Hydroxylionenkatalyse.

Ammoniumhydroxyd und Ammoniumchlorid. Da Ammoniumhydroxyd für unseren Zweck eine zu starke Base ist, so wurde es zusammen mit Ammoniumchlorid gebraucht. Die Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung wurde in folgender Weise berechnet:

Wenn C_S, C_B, C_G, die Gesamtkonzentrationen des Ammoniumchlorids, des Ammoniumhydroxyds, resp. der *d*-Glukose in g-Mol pro Liter, und d_S, d_B, d_G die entsprechenden Dissociationsgrade bedeuten und wenn ferner x der Bruchteil des Ammoniumhydroxyds ist, welches mit *d*-Glukose gebunden wird, und d_S', d_W die Dissociationsgrade des Ammoniumglukosats, resp. Wassers sind, dann sind die folgenden Stoffe und ihre Ionen in der Lösung vorhanden, und zwar in den beigefügten Konzentrationen [1]):

$ClHN_4$	$NH_4\cdot$	Cl'
$(1-d_S)\,C_S$	$d_S C_S$	$d_S C_S$,
$HONH_4$	$NH_4\cdot$	OH'
$(1-d_B)(1-x)\,C_B$	$d_B(1-x)\,C_B$	$d_B(1-x)\,C_B$,
$C_6H_{12}O_6$	$H\cdot$	$C_6H_{11}O_6'$
$(1-d_G)(1-x)\,C_G$	$d_G(1-x)\,C_G$	$d_G(1-x)\,C_G$,
$C_6H_{11}O_6.NH_4$	$NH_4\cdot$	$C_6H_{11}O_6'$
$(1-d_S')\,x\,C_B$	$d_S'\,x\,C_B$	$d_S'\,x\,C_B$
H_2O	$H\cdot$	HO'
$55{\cdot}5\,(1-d_W)$	$d_W 55{\cdot}5$	$d_W 55{\cdot}5$.

Demnach sind die Dissociationsisothermen des Ammoniumhydroxyds und der *d*-Glukose:

[1]) Vergl. H. Ley, Diese Zeitschr. **30**, 197 (1899).

$$K_B(1-d_B)(1-x)\,C_B = [d_B(1-x)\,C_B + d_S C_S + d_S' x C_B]\,.\,C_{OH}, \quad (1)$$
$$K_G(1-d_G)(1-x)\,C_G = [d_G(1-x)\,C_G + d_S' x C_B]\,C_H, \quad (2)$$

wo C_{OH} und C_H die Konzentrationen der Hydroxyl-, resp. Wasserstoffionen, und K_B, K_G die Dissociationskonstanten des Ammoniumhydroxyds, resp. der *d*-Glukose sind.

Unter Berücksichtigung, dass d_B und d_G gegen 1 verschwinden, und dass d_S, d_S' von 1 nur sehr wenig verschieden sind, und $C_{OH}.C_B = K_W 55{\cdot}5$ ist, wo K_W die Dissociationskonstante des Wassers bedeutet, werden Gleichungen (1) und (2):

$$K_B(1-x)\,C_B = [d_B(1-x)\,C_B + C_S + x C_B]\,C_{OH},$$
$$K_G(1-x)\,C_G = [d_G(1-x)\,C_G + x C_B]\,\frac{K_W 55{\cdot}5}{C_{OH}}.$$

Durch Eliminierung von x in diesen beiden Gleichungen, erhält man:

$$\frac{K_B' C_B - (C_S + d_B C_B)\,C_{OH}}{C_B(K_B + C_{OH})} = \frac{C_G(K_G C_{OH} - d_G K_W 55{\cdot}5)}{K_G C_G C_{OH} + C_B K_W 55{\cdot}5}.$$

Da $d_B C_B$ gegen C_S verschwindet, erhält man:

$$K_G C_G(C_S + C_B)\,C_{OH}^2 + K_W 55{\cdot}5\,C_B(C_S - d_G C_G)\,C_{OH} - K_W 55{\cdot}5\,K_B C_B(C_B + d_G C_G) = 0.$$

Da hier wieder $d_G C_G$ gegen C_S und auch gegen C_B verschwindet, erhalten wir:

$$K_G C_G(C_S + C_B)\,C_{OH}^2 + K_W 55{\cdot}5\,C_B C_S C_{OH} - K_W 55{\cdot}5\,K_B C_B^2 = 0,$$

daraus:

$$C_{OH} = \frac{-K_W 55{\cdot}5\,C_B C_S + \sqrt{(K_W 55{\cdot}5\,C_B C_S)^2 + 4\,K_G K_W 55{\cdot}5\,K_B C_B^2 C_G(C_S + C_B)}}{2\,K_G C_G(C_S + C_B)}$$

oder: $$C_{OH} = \frac{K_W 55{\cdot}5\,C_B C_S}{2\,K_G C_G(C_S + C_B)}\left(\sqrt{1 + \frac{4\,K_G K_B C_G(C_S + C_B)}{K_W 55{\cdot}5\,C_S^2}} - 1\right).$$

Entwickelt man diese in einer Reihe, so wird:

$$C_{OH} = \frac{K_W 55{\cdot}5\,C_B C_S}{2\,K_G C_G(C_S + C_B)}\left(-1 + 1 + \frac{2\,K_G K_B C_G(C_S + C_B)}{K_W 55{\cdot}5\,C_S^2} + \cdots\right).$$

Nun ist in meinem Falle $2\,K_G K_B C_G(C_S + C_B)$ ziemlich klein gegen $C_S^2 K_W 55{\cdot}5$, und daher kann man setzen:

$$C_{OH} = \frac{K_W 55{\cdot}5\,C_B C_S}{2\,K_G C_G(C_S + C_B)} \cdot \frac{2\,K_G K_B C_G(C_S + C_B)}{K_W 55{\cdot}5\,C_S^2} = \frac{C_B K_B}{C_S}, \quad (3)$$

so sehen wir, dass die Gegenwart der *d*-Glukose in diesem Falle keine erhebliche Einwirkung ausüben kann, da die von ihr abhängigen Grössen in Gleichung (3) verschwunden sind. Ich habe in meiner Berechnung nach Bredig[1]) $K_B = 2{\cdot}3 \times 10^{-5}$ gesetzt.

[1]) Loc. cit.

Die folgenden Tabellen enthalten meine Resultate:

ϑ	a	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty'}{\alpha - \alpha_\infty'}$	k

Tabelle 36.

	$C_B = 4{\cdot}42 \times 10^{-3}$	$C_S = 6{\cdot}67 \times 10^{-2}$.	
0	8·62	—	—
3	7·98	0·1075	0·0358
6	7·53	0·2029	0·0338
9	7·10	0·3193	0·0355
12	6·75	0·4442	0·0370
15	6·50	0·5623	0·0375
18	6·35	0·6525	0·0362
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0360

Tabelle 37.

	$C_B = 3{\cdot}32 \times 10^{-3}$	$C_S = 5{\cdot}00 \times 10^{-2}$.	
0	9·03	—	—
3	8·33	0·1024	0·0341
6	7·83	0·1940	0·0323
9	7·41	0·2894	0·0321
12	6·97	0·4186	0·0349
15	6·75	0·5012	0·0334
18	6·50	0·6193	0·0344
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0335

Tabelle 38.

	$C_B = 2{\cdot}14 \times 10^{-3}$	$C_S = 2{\cdot}25 \times 10^{-2}$.	
0	7·92	—	—
2	7·62	0·0631	0·0316
6	7·10	0·2003	0·0334
8	6·92	0·2600	0·0325
10	6·73	0·3336	0·0334
12	6·57	0·4069	0·0339
14	6·45	0·4713	0·0336
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0326

Tabelle 39.

	$C_B = 3{\cdot}22 \times 10^{-3}$	$C_S = 2{\cdot}25 \times 10^{-2}$.	
0	8·53°	—	—
4	7·63	0·1662	0·0416
7	7·20	0·2757	0·0394
10	6·95	0·3549	0·0355
13	6·65	0·4741	0·0365
16	6·40	0·6067	0·0379
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0382

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k

Tabelle 40.

	$C_B = 4.42 \times 10^{-3}$	$C_S = 3.33 \times 10^{-2}$.	
0	8.38°	—	—
3	7.72	0.1227	0.0409
6	7.18	0.2578	0.0430
9	6.72	0.4195	0.0466
12	6.43	0.5648	0.0471
15	6.25	0.6877	0.0458
∞	5.70	—	—
			Mittel 0.0446

Tabelle 41.

	$C_B = 4.27 \times 10^{-3}$	$C_S = 2.25 \times 10^{-2}$.	
0	7.80°	—	—
2	7.37	0.0995	0.0498
4	7.03	0.1983	0.0496
6	6.72	0.3136	0.0523
8	6.57	0.3827	0.0478
10	6.40	0.4771	0.0477
∞	5.70	—	—
			Mittel 0.0494

Tabelle 42.

	$C_B = 5.35 \times 10^{-3}$	$C_S = 2.25 \times 10^{-2}$.	
0	7.93°	—	—
2	7.33	0.1361	0.0681
4	6.95	0.2514	0.0629
6	6.60	0.3941	0.0657
8	6.45	0.4732	0.0592
∞	5.70	—	—
			Mittel 0.0640

Tabelle 43.

	$C_B = 6.41 \times 10^{-3}$	$C_S = 2.25 \times 10^{-2}$.	
0	7.77°	—	—
1	7.43	0.0780	0.0780
2	7.19	0.1428	0.0714
3	7.00	0.2021	0.0674
4	6.82	0.2668	0.0667
5	6.63	0.3475	0.0695
7	6.37	0.4899	0.0700
∞	5.70	—	—
			Mittel 0.0705

Aus den vorhergehenden Tabellen erhalten wir die folgende:

Tabelle 44.

$C_B \times 10^3$	$C_S \times 10^2$	$C_{OH} \times 10^6$	$k \times 10^2$	$(k/C_{OH}) \times 10^{-4}$
4·42	6·67	1·5	3·60	2·4
3·32	5·00	1·5	3·35	2·2
2·14	2·25	2·2	3.26	1·5
3·22	2·25	3·3	3·82	1·2
4·42	3·33	3·1	4·46	1·4
4·27	2·25	4·4	4·94	1·1
5·35	2·25	5·5	6·40	1·2
6·41	2·25	6·6	7·05	1·1

Diese Tabelle zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante, mit Ausnahme der ersten zwei Versuche, in welchen Ammoniumchlorid in relativ grosser Menge vorhanden war, innerhalb der Fehlergrenze der Konzentration der Hydroxylionen proportional ist.

Um zu sehen, ob Ammoniumchlorid Einfluss auf die Reaktion ausübt, wurden einige Versuche ausgeführt, und zwar mit folgenden Resultaten:

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k

Tabelle 45.

	$C_B = 0$	$C_S = 1{\cdot}95 \times 10^{-3}$.	
0	9·97°	—	—
5	9·47	0·0541	0·0108
10	8·98	0·1145	0·0115
15	8·68	0·1562	0·0104
25	7·97	0·2744	0·0109
35	7·55	0·3632	0·0104
45	7·00	0·5165	0·0115
60	6·70	0·6304	0·0105
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0108

Tabelle 46.

	$C_B = 0$.	$C_S = 2{\cdot}25 \times 10^{-2}$.	
0	10·83°	—	—
5	10·30	0·0473	0·0095
10	9·77	0·1005	0·0101
15	9·37	0·1454	0·0097
25	8·53	0·2583	0·0103
35	7·97	0·3541	0·0101
50	7·25	0·5198	0·0104
65	6·83	0·6570	0·0101
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0100

Tabelle 47.

	$C_B = 0$	$C_S = 6{\cdot}7 \times 10^{-2}$.	
ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
0	8·63°	—	—
5	8·29	0·0536	0·0107
10	7·91	0·1225	0·0123
15	7·59	0·1904	0·0127
20	7·44	0·2264	0·0113
25	7·21	0·2879	0·0115
30	7·06	0·3334	0·0111
40	6·77	0·4375	0·0109
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0115

Diese drei Konstanten sind innerhalb der Fehlergrenze konstant und auch der Konstante bei dem reinen Wasser (S. 672) gleich; und es zeigt sich, dass Ammoniumchlorid hier keine bemerkbare Wirkung ausübt.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen bei der Zuckerinversion und auch bei der Katalyse der Ester eine nicht unerhebliche Steigerung erfährt infolge der Anwesenheit von Neutralsalzen. In meinem Falle kann man eine ähnliche Annahme aussprechen, nämlich, dass die katalytische Wirkung der Hydroxylionen bei der Rotationsänderung durch Neutralsalze beschleunigt wird. Trey hat dieses Verhältnis untersucht, und seine Resultate sind folgende:

Tabelle 48. (Tabelle 26 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 2·2500 g Glukose und 0·2000 g Natriumhydroxyd.

ϑ	α	$[\alpha]_D$
15	2·37°	52·67
1440	1·65	36·67
2880	1·17	26·00
48960	0·68	15·11
93600	— 0·02	— 0·44

Tabelle 49. (Tabelle 40 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 2·2500 g Glukose, 0·2000 g Natriumhydroxyd und 0·2925 g Natriumchlorid.

15	2·35°	52·22°
35	2·33	51·78
1090	1·75	38·89
14420	— 0·08	— 1·78

Tabelle 50. (Tabelle 41 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 2·2500 g Glukose, 0·2000 g Natriumhydroxyd und 0·3550 g Natriumsulfat.

ϑ	a	$[\alpha]_D$
15	2·40°	53·33°
350	2·05	45·56
1280	1·50	33·33
14750	0·07	1·56

Er hat von diesen Tabellen gesagt, dass die Anwesenheit neutraler Salze eine Beschleunigung der Rotationsänderung gegenüber der Einwirkung des Natriumhydroxyds allein ergebe, aber, da das Drehungsvermögen sich stärker vermindert als in anderen Fällen, handelt es sich hier um eine andere Reaktion, und daher glaube ich, kann man diese Beobachtung nicht als eine ganz einwandfreie Bestätigung der erwähnten Annahme betrachten. Dennoch ist diese Annahme sehr wahrscheinlich, denn ich habe, wie man nachher sehen wird, bei den Versuchen mit anderen Basen, wo kein neutrales Salz vorhanden war, auch beträchtlich kleinere Konstanten bekommen.

Sehr schwache Basen.

Wir haben hier das Gleichgewicht zwischen den vier Stoffen: der *d*-Glukose, der Base (BOH), dem Salze und dem Wasser, und ihren Ionen. Ist x der Bruchteil der sich mit *d*-Glukose verbundenen Base, so sind diese Stoffe und ihre Ionen in den beigefügten Konzentrationen in der Lösung vorhanden:

$C_6H_{11}O_6B$	$C_6H_{11}O_6'$	B'
$(1-d_S)\,x\,C_B$	$d_S x C_B$	$d_S x C_B$
$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{11}O_6'$	H'
$(1-d_G)(C_G - x C_B)$	$d_G(C_G - x C_B)$	$d_G(C_G - x C_B)$
BOH	OH'	B'
$(1-d_B)(1-x)\,C_B$	$d_B(1-x)\,C_B$	$d_B(1-x)\,C_B$
H_2O	OH'	H'
$(1-d_W)\,55{\cdot}5$	$d_W 55{\cdot}5$	$d_W 55{\cdot}5$

Wo C_G, C_B die Gesamtkonzentrationen von *d*-Glukose, resp. Base in g-Mol pro Liter, und

d_G, d_B, d_S, d_W die Dissociationsgrade von *d*-Glukose, Base, Glukosesalze, resp. Wasser bedeuten.

Demnach haben wir für die Konzentrationen C_{OH} und C_H der Hydroxyl- resp. Wasserstoffionen (unter Vernachlässigung der aus dem Wasser herrührenden):

$$C_{OH} = d_B(1-x)\,C_B, \tag{1}$$

$$C_H = d_G(C_G - x\,C_B). \tag{2}$$

Wenn K_G, K_B die Dissociationskonstanten der d-Glukose, resp. der Base sind, so sind die Dissociationsisothermen der Base und der d-Glukose:

$$K_B(1-x)\,C_B = [d_B(1-x)\,C_B + x\,C_B]\,C_{OH}, \tag{3}$$

$$K_G(C_G - x\,C_B) = [d_G(C_G - x\,C_B) + x\,C_B]\,C_H. \tag{4}$$

Hier habe ich $d_S = 1$ und $1 - d_G = 1 - d_B = 1$ gesetzt, da d_G, d_B gegen 1 verschwinden, und d_S von 1 sehr wenig verschieden ist.

Aus den Gleichungen (1) und (3) erhalten wir:

$$K_B(1-x)\,C_B = [C_{OH} + x\,C_B]\,C_{OH},$$

oder:

$$x(K_B + C_{OH})\,C_B = K_B C_B - C_{OH}^2. \tag{5}$$

Und aus den Gleichungen (2) und (4) erhalten wir:

$$K_G(C_G - x\,C_B) = [C_H + x\,C_B]\,C_H,$$

oder, da $C_H \cdot C_{OH} = K_W 55{\cdot}5$ ist, wo K_W die Dissociationskonstante des Wassers ist:

$$K_G(C_G - x\,C_B)\,C_{OH}^2 = (K_W 55{\cdot}5)^2 + x\,C_B C_{OH} K_W 55{\cdot}5,$$

oder:

$$x(K_W 55{\cdot}5 + K_G C_{OH})\,C_B C_{OH} = K_G C_G C_{OH}^2 - (K_W 55{\cdot}5)^2. \tag{6}$$

Durch Eliminierung von x in (5) und (6), erhält man:

$$\frac{K_G C_G C_{OH}^2 - (K_W 55{\cdot}5)^2}{(K_W 55{\cdot}5 + K_G C_{OH})\,C_B C_{OH}} = \frac{K_B C_B - 2C_{OH}^2}{C_B(2C_{OH} + K_B)}.$$

Unter Berücksichtigung, dass $K_G C_{OH}$ gegen $K_W 55{\cdot}5$ und K_B gegen C_{OH} in den von mir untersuchten Fällen verschwindet[1]), haben wir:

$$\frac{K_G C_G C_{OH}^2 - (K_W 55{\cdot}5)^2}{K_W 55{\cdot}5} = K_B C_B - C_{OH}^2,$$

oder:

$$C_{OH}^2(K_G C_G + K_W 55{\cdot}5) = K_B K_W 55{\cdot}5\,(C_B + K_W 55{\cdot}5).$$

Da $K_W 55{\cdot}5$ gegen C_B verschwindet, erhält man:

$$C_{OH} = \sqrt{\frac{K_B C_B K_W 55{\cdot}5}{K_G C_G + K_W 55{\cdot}5}}. \tag{7}$$

Wenn $C_G = 0$ ist, d. h. d-Glukose nicht vorhanden ist, wird die Gleichung (7):

$$C_{OH} = \sqrt{K_B C_B}. \tag{8}$$

Dies ist nicht anders als die gewöhnliche Ostwaldsche Dissociationsgleichung.

[1]) C_{OH} ist von der Ordnung 10^{-6}, $K_G = 5{\cdot}9 \times 10^{-13}$, K_B kleiner als 10^{-8}, und $K_W 55{\cdot}5 = 1{\cdot}3 \times 10^{-14}$.

Nach dieser Gleichung (7) habe ich nun aus den uns schon bekannten Grössen K_W, K_G, K_B, und den angewandten Konzentrationen C_B, C_G die Konzentration C_{OH} der Hydroxylionen in den folgenden Versuchen berechnet und nachgesehen, wie von ihr die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten abhingen. Es stellte sich heraus, dass:

$$\frac{k}{C_{OH}} = \text{konst.} = k_1.$$

Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Pyridin.

$K_B = 2{\cdot}1 \times 10^{-9}$[1]).

ϑ	a	$\log \frac{a_0 - a_0'}{a - a_0'}$	k

Tabelle 51.

$C_B = 0{\cdot}94 \times 10^{-2}$.

0	10·12°	—	—
5	9·50	0·0656	0·0131
10	9·00	0·1269	0·0127
15	8·50	0·1982	0·0132
20	8·12	0·2616	0·0131
25	7·72	0·3400	0·0135
35	7·25	0·4551	0·0130
45	6·83	0·5923	0·0132
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0131

Tabelle 52.

$C_B = 1{\cdot}31 \times 10^{-2}$.

0	9·30°	—	—
5	8·77	0·0692	0·0138
10	8·42	0·1217	0·0122
15	8·00	0·1946	0·0129
20	7·60	0·2775	0·0139
25	7·40	0·3259	0·0130
30	7·20	0·3802	0·0128
35	6·97	0·4525	0·0129
40	6·73	0·5435	0·0136
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0131

[1]) Nach Bredig. Siehe Goldschmidt und Salcher, Diese Zeitschr. **29**, 115 (1899).

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
	Tabelle 53.		
	$C_B = 1{\cdot}88 \times 10^{-2}$.		
0	9·43°	—	—
3	9·12	0·0377	0·0126
8	8·50	0·1245	0·0156
14	8·15	0·1825	0·0130
18	7·87	0·2352	0·0131
22	7·52	0·3116	0·0142
26	7·23	0·3899	0·0149
30	7·08	0·4318	0·0144
40	6·63	0·6032	0·0151
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0141
	Tabelle 54.		
	$C_B = 4{\cdot}50 \times 10^{-2}$.		
0	9·88°	—	—
5	9·08	0·0923	0·0185
10	8·37	0·1957	0·0196
15	7·87	0·2847	0·0190
20	7·39	0·3933	0·0197
25	7·02	0·5006	0·0200
30	6·74	0·6042	0·0201
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0195
	Tabelle 55.		
	$C_B = 7{\cdot}63 \times 10^{-2}$.		
0	9·43°	—	—
3	8·80	0·0803	0·0268
6	8·28	0·1601	0·0267
9	7·98	0·2138	0·0239
12	7·65	0·2817	0·0235
15	7·35	0·3542	0·0236
18	7·03	0·4478	0·0249
21	6·63	0·6032	0·0287
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0254
	Tabelle 56.		
	$C_B = 9{\cdot}00 \times 10^{-2}$.		
0	9·26°	—	—
3	8·63	0·0845	0·0282
6	8·13	0·1658	0·0276
9	7·70	0·2494	0·0277

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
12	7·37	0·3287	0·0274
15	7·00	0·4375	0·0291
18	6·70	0·5514	0·0306
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0284

Tabelle 57.

$C_B = 13{\cdot}5 \times 10^{-2}$.

0	9·03°	—	—
3	8·35	0·0992	0·0331
6	7·82	0·1961	0·0327
9	7·37	0·2997	0·0333
12	7·05	0·3921	0·0327
15	6·70	0·5224	0·0348
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0333

Tabelle 58.

$C_B = 17{\cdot}9 \times 10^{-2}$.

0	8·67°	—	—
3	8·00	0·1111	0·0370
6	7·42	0·2373	0·0396
9	6·97	0·3690	0·0410
12	6·58	0·5333	0·0444
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0405

Anilin.

Arrhenius[1]) hat für Anilin aus Walkers Messungen der Leitfähigkeit des Anilinacetats den Wert $K_B/K_W\,55{\cdot}5 = 29 \times 10^3$ berechnet. Bredig[2]) hat aber aus seinen Messungen am Anilinchlorhydrid den Wert 41×10^3 bekommen und seinen höheren Wert für richtiger gehalten. Ich habe hier Bredigs Zahl angenommen und $K_B = 41 \times 10^3 \times 1{\cdot}3 \times 10^{-14} = 5{\cdot}3 \times 10^{-10}$ gesetzt.

Tabelle 59.

$C_B = 6{\cdot}67 \times 10^{-2}$.

0	9·57°	—	—
5	9·07	0·0601	0·0120
10	8·63	0·1208	0·0121
15	8·18	0·1932	0·0128

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 19 (1890).

[2]) Diese Zeitschrift **13**, 322 (1894). Vergl. auch Löwenherz, Diese Zeitschrift **25**, 393 (1898).

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
20	7·97	0·2317	0·0116
25	7·57	0·3159	0·0126
30	7·27	0·3918	0·0131
40	6·92	0·5013	0·0125
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0124

Tabelle 60.

$C_B = 10{\cdot}0 \times 10^{-2}$.

0	9·78°	—	—
5	9·17	0·0704	0·0141
10	8·83	0·1152	0·0115
15	8·45	0·1714	0·0114
20	8·00	0·2490	0·0125
25	7·50	0·3554	0·0142
30	7·40	0·3703	0·0123
35	7·12	0·4584	0·0131
40	6·90	0·5315	0·0133
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0128

Tabelle 61.

$C_B = 16{\cdot}5 \times 10^{-2}$.

0	9·45°	—	—
4	9·00	0·0555	0·0139
9	8·40	0·1426	0·0158
15	7·85	0·2416	0·0161
20	7·50	0·3187	0·0159
25	7·23	0·3893	0·0156
30	6·94	0·4806	0·0160
35	6·63	0·6055	0·0173
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0158

Die folgende Tabelle enthält nun meine sämtlichen Resultate über die beiden schwachen Basen.

In dieser Tabelle stehen unter

C_{OH}, *I* die Konzentrationen der Hydroxylionen, welche nach oben gegebener Gleichung (7), und unter *II* diejenigen, welche nach der gewöhnlichen Ostwaldschen Dissociationsgleichung (8) berechnet sind; letzteres natürlich unter der Annahme, dass *d*-Glukose keine Wirkung ausübt. Ebenso sind die unter

k / C_{OH} stehenden, mit *I* und *II* bezeichneten Werte die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für die Einheit der Hydroxylkonzentration.

Tabelle 62.

$C_B \times 10^2$	$C_{OH} \times 10^6$		$k \times 10^2$	$k/C_{OH} \times 10^{-4}$	
	I.	II.		I.	II.
			Pyridin.		
0·94	1·2	4·4	1·31	1·09	0·30
1·31	1·4	5·3	1·31	0·04	0·25
1·88	1·7	6·3	1·41	0·83	0·22
4·50	2·6	9·7	1·95	0·75	0·20
7·63	3·4	12·7	2·54	0·75	0·20
9·00	3·7	13·7	2·84	0·77	0·21
13·5	4·6	16·8	3·33	0·72	0·19
17·9	5·3	19·4	4·05	0·76	0·21
			Anilin.		
6·7	1·6	5·9	1·24	0·78	0·21
10·0	2·0	7·3	1·28	0·64	0·18
16·5	2·5	9·4	1·57	0·63	0·17

Wie man sieht, stimmen sowohl die Konstanten I wie die Konstanten II in jeder Reihe ziemlich gut überein, aber die Konstanten I sind von derjenigen des Ammoniumhydroxyds viel weniger verschieden, als die Konstanten II, bei welchen die saure Natur der *d*-Glukose nicht berücksichtigt ist.

In dieser Berechnung habe ich $K_G = 5{\cdot}9 \times 10^{-13}$ gesetzt, wie ich aus Cohens Beobachtungen berechnet habe. Aber wenn man aus meinen Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme den Wert von K_G berechnet, unter der Annahme, dass die Konstanten I mit derjenigen des Ammoniumhydroxyds gut stimmen, findet man, dass K_G ungefähr $1{\cdot}3 \times 10^{-12}$ ist.

Nennen wir die Grösse $k/C_{OH} = k_1$, so haben wir also für die Birotationsgeschwindigkeit $\frac{dx}{d\vartheta}$ folgende Differentialgleichung experimentell nachgewiesen:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (A - x)\, C_{OH} k_1,$$

wo A die ursprüngliche Konzentration der *d*-Glukose, und x die Änderung seiner Konzentration bis zur Zeit ϑ ist.

Aus dieser Thatsache folgt, dass man die Dissociationskonstante einer sehr schwachen Base durch diese Reaktion annähernd bestimmen kann, und zwar durch folgende Formel:

Aus Gleichung (7):

$$K_B = \frac{C_{0H}^2 (K_W 55{\cdot}5 + K_G C_G)}{C_B K_W 55{\cdot}5}$$

$$= \frac{k^2 (K_W 55{\cdot}5 + K_G C_G)}{(0{\cdot}79 \times 10^4)^2 C_B K_W 55{\cdot}5}, \qquad (9)$$

wo $0{\cdot}79 \times 10^4$ den Mittelwert von k/C_{0H} bei Pyridin und Anilin ist.

Ich habe einige Versuche mit α-Pikolin gemacht. Die folgenden Tabellen enthalten meine Resultate.

α-Pikolin.

Tabelle 63.

$C_B = 1{\cdot}12 \times 10^{-2}$.

0	10·00°	—	—
5	9·27	0·0808	0·0162
10	8·67	0·1607	0·0161
15	8·25	0·2270	0·0151
20	7·75	0·3217	0·0161
25	7·35	0·4160	0·0166
30	7·09	0·4905	0·0163
35	6·90	0·5543	0·0158
45	6·58	0·6890	0·0153
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0159

Tabelle 64.

$C_B = 2{\cdot}25 \times 10^{-2}$.

0	9·40°	—	—
5	8·63	0·1013	0·0203
10	7·95	0·2160	0·0216
15	7·55	0·3010	0·0201
20	7·04	0·4411	0·0221
25	6·77	0·5388	0·0215
30	6·53	0·6491	0·0216
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0212

Goldschmidt und Salcher[1]) haben die elektrische Leitfähigkeit des freien α-Pikolins gemessen und die Dissociationskonstante als $4{\cdot}5 \times 10^{-8}$ berechnet, aber da die Base zu schwach war, in solcher Weise die Konstante zu bestimmen, haben sie ein Fragezeichen hinzugefügt. Wenn man die Dissociationskonstante dieser Base durch die Gleichung (9) berechnet, erhält man:

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 114 (1899).

Tabelle 65.

1. (aus Tabelle 63)	4.9×10^{-9}
2. (aus Tabelle 64)	4.4×10^{-9}
	Mittel 4.6×10^{-9}

Wie man sieht, ist meine Konstante ungefähr zehnmal kleiner, als diejenige von Goldschmidt und Salcher.

Diamine.

Nach den Versuchen von Ostwald[1]), Trevor[2]), Noyes[3]) und Smith[4]) nimmt die Affinitätsgrösse der Dicarbonsäure mit zunehmender Entfernung der beiden Carboxylgruppen ab, aber diejenige für die zweite Dissociationsstufe ist zumeist um so grösser, je weiter die beiden Carboxylgruppen voneinander entfernt sind. Bredig[5]) hat bei Diaminen gezeigt, dass die erste Affinitätsgrösse hier die umgekehrte Reihenfolge hat, d. h. dass sie mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen steigt.

Um auch die Dissociation für die zweite Dissociationsstufe der Diamine durch die katalytische Wirkung auf die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme zu bestimmen, wurden Versuche mit Äthylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin gemacht. Die Reinheit dieser Stoffe wurde durch ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht, und zwar stimmte die Leitfähigkeit mit den Zahlen Bredigs gut überein, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 66.

	Äthylendiamin		Trimethylendiamin		Tetramethylendiamin		Pentamethylendiamin	
	B.	*O.*	*B.*	*O.*	*B.*	*O.*	*B.*	*O.*
μ_{16}	7·64	7·72	14·7	14·74	—	—	20·2	—
μ_{32}	10·78	10·91	20·6	20·77	24·6	23·9	28·2	28·0

Hier bedeuten die Abkürzungen *B.* Bredig, *O.* Osaka.

Diese Diamine lassen sich, wie Bredig bemerkte, mit Methylorange noch scharf zweiwertig titrieren. Ich machte Versuche mit diesen Basen, welche halb mit Salzsäure neutralisiert wurden, aber mit Ausnahme des Äthylendiamins ist die Konzentration der Hydroxylionen bei einer Verdünnung von 160 noch zu gross für uns, so dass ich wegen zu grosser Geschwindigkeit mit dieser Lösung keine Resultate erhalten konnte. Daher habe ich in solchen Fällen die Base noch weiter bis auf $^3/_4$ neutralisiert und ihre katalytische Wirkung beobachtet. Die

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 553 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. **10**, 3 (1892).
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 495 (1893).
[4]) Diese Zeitschr. **25**, 193 (1898).
[5]) Diese Zeitschr. **13**, 289 (1894).

Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Hier bedeutet v die Verdünnung der Lösung (g-Mol im Liter).

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k

Athylendiamin.

$OH_4N-CH_2-CH_2-NH_4O + HCl$.

Tabelle 67.

$v = 160$.

0	9·88°	—	—
3	9·30	0·0649	0·0216
6	8·92	0·1133	0·0189
9	8·58	0·1618	0·0180
12	8·30	0·2062	0·0172
15	7·82	0·2949	0·0197
18	7·68	0·3245	0·0180
21	7·37	0·3985	0·0190
27	6·97	0·5174	0·0192
30	6·58	0·6767	0·0226
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0193

Tabelle 68.

$v = 120$.

0	9·40°	—	—
3	8·80	0·0768	0·0256
6	8·23	0·1651	0·0275
9	7·83	0·2398	0·0266
12	7·48	0·3178	0·0265
15	7·22	0·3864	0·0258
18	6·97	0·4644	0·0258
21	6·73	0·5554	0·0264
24	6·57	0·6287	0·0262
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0263

Tabelle 69.

$v = 80$.

0	9·45°	—	—
3	8·68	0·0998	0·0333
6	8·02	0·2085	0·0348
9	7·62	0·2907	0·0323
12	7·20	0·3979	0·0332
15	6·92	0·4876	0·0325
18	6·72	0·5654	0·0314
21	6·42	0·7167	0·0341
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0331

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k

Tabelle 70.

$OH_4N—CH_2—CH_2—NH_4O + 1{\cdot}5\ HCl.$

$v = 160.$

0	10·40°	—	—
5	9·70	0·0700	0·0140
10	9·18	0·1305	0·0131
15	8·85	0·1738	0·0116
20	8·33	0·2521	0·0126
25	8·00	0·3104	0·0124
30	7·60	0·3933	0·0131
35	7·30	0·4680	0·0133
40	7·13	0·5168	0·0129
∞	5·17	—	—
			Mittel 0·0129

Trimethylendiamin.

$OH_4N—CH_2—CH_2—CH_2—NH_4O + 1{\cdot}5\ HCl.$

Tabelle 71.

$v = 160.$

0	8·92°	—	—
3	8·30	0·0929	0·0310
6	7·70	0·2069	0·0345
9	7·27	0·3120	0·0347
12	6·97	0·4041	0·0337
15	6·70	0·5079	0·0339
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0336

Tetramethylendiamin.

$OH_4N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_4O + 1{\cdot}5\ ClH.$

Tabelle 72.

$v = 160.$

0	7·97°	—	—
1	7·55	0·0888	0·0888
2	7·20	0·1799	0·0899
3	6·97	0·2522	0·0841
4	6·73	0·3432	0·0859
5	6·52	0·4422	0·0884
6	6·42	0·4987	0·0831
7	6·27	0·6001	0·0857
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0866

Pentamethylendiamin.

$OH_4N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_4O + 1.5\ HCl.$

Tabelle 73.

$v = 169.$

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
0	7.82°	—	—
0.5	7.60	0.0475	0.095
1	7.42	0.0908	0.091
1.5	7.15	0.1649	0.109
2	6.94	0.2329	0.116
2.5	6.92	0.2399	0.096
3	6.62	0.3625	0.121
3.5	6.62	0.3625	0.103
4	6.53	0.4072	0.102
4.5	6.45	0.4512	0.102
5	6.40	0.4812	0.096
∞	5.70	—	—
			Mittel 0.103

Noyes[1]) hat gezeigt, dass die Konzentration der Wasserstoffionen in Lösungen eines sauren Salzes einer dibasischen Säure konstant ist, und zwar $C_H = \sqrt{K_1 K_2}$, wo C_H die Konzentration der Wasserstoffionen, und K_1, K_2 die erste, resp. die zweite Dissociationskonstante der dibasischen Säure bedeuten. Meine Beobachtungen zeigen aber, dass die Konzentration der Hydroxylionen bei Äthylendiaminmonochlorhydrid mit Zunahme der Konzentration der Lösung steigt. Man sieht, dass auch die zweite Affinitätsgrösse mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen steigt, wie bei den sauren Salzen mit zunehmender Entfernung des Carboxyls.

Wasserstoffionenkatalyse.

Säuren.

Levy[2]) und Trey[3]) haben den Einfluss der Säuren auf die Geschwindigkeit des Rückgangs des Drehungsvermögens untersucht, aber sie konnten keine Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentration der Wasserstoffionen finden. Ich habe Versuche mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure angestellt und erhielt die folgenden Resultate.

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

Salzsäure.

Tabelle 74.

$v = 40.$

$C_H = 2{\cdot}45 \times 10^{-2}.$

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
0	9·68°	—	—
5	8·95	0·0880	0·0176
10	8·43	0·1637	0·0164
15	7·95	0·2477	0·0165
20	7·47	0·3519	0·0176
25	7·20	0·4238	0·0169
30	6·85	0·5392	0·0180
35	6·68	0·6087	0·0174
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0172

Tabelle 75.

$v = 30.$

$C_H = 3{\cdot}23 \times 10^{-2}.$

0	9·10°	—	—
5	8·42	0·0969	0·0194
10	7·90	0·1891	0·0189
15	7·53	0·2690	0·0179
20	7·15	0·3701	0·0185
25	6·87	0·4633	0·0185
30	6·67	0·5457	0·0182
35	6·43	0·6682	0·0191
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0186

Tabelle 76.

$v = 20.$

$C_H = 4{\cdot}80 \times 10^{-2}.$

0	9·02°	—	—
3	8·47	0·0786	0·0262
6	8·07	0·1464	0·0244
9	7·70	0·2201	0·0244
12	7·47	0·2731	0·0229
15	7·13	0·3658	0·0244
18	6·95	0·4242	0·0236
21	6·73	0·5083	0·0242
24	6·55	0·5917	0·0247
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0244

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k

Tabelle 77.

$v = 15.$

$C_H = 6{\cdot}33 \times 10^{-2}.$

0	9·05°	—	—
3	8·50	0·0778	0·0259
6	8·05	0·1633	0·0272
9	7·58	0·2506	0·0278
12	7·25	0·3347	0·0279
15	7·00	0·4111	0·0274
18	6·67	0·5382	0·0299
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0277

Bromwasserstoffsäure.

Tabelle 78.

$v = 40.$

$C_H = 2{\cdot}47 \times 10^{-2}.$

0	9·85°	—	—
5	9·17	0·0777	0·0155
10	8·68	0·1516	0·0152
15	8·20	0·2201	0·0147
20	7·72	0·3170	0·0158
25	7·40	0·3876	0·0155
30	7·13	0·4627	0·0154
35	6·90	0·5388	0·0154
40	6·68	0·6268	0·0157
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0154

Tabelle 79.

$v = 20.$

$C_H = 4{\cdot}85 \times 10^{-2}.$

0	9·43°	—	—
3	8·98	0·0558	0·0186
6	8·45	0·1324	0·0221
9	8·10	0·1915	0·0213
12	7·80	0·2495	0·0207
15	7·50	0·3164	0·0211
18	7·27	0·3758	0·0208
21	7·07	0·4350	0·0212
24	6·90	0·4925	0·0206
27	6·72	0·5631	0·0209
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0208

Aus diesen Tabellen erhalten wir die folgende

Tabelle 80.

C_H	k	k/C_H	$k/\sqrt{C_H}$
	Salzsäure.		
0·0245	0·0172	0·70	0·110
0·0323	0·0186	0·58	0·102
0·0480	0·0244	0·51	0·112
0·0633	0·0277	0·44	0·110
	Bromwasserstoffsäure.		
0·0247	0·0154	0·63	0·098
0·0485	0·0208	0·41	0·095

Wie diese Tabelle zeigt, ist die Geschwindigkeitskonstante nicht der Konzentration der Wasserstoffionen, sondern deren Quadratwurzel proportional. Ich habe annähernd dasselbe Verhältnis auch in Levys Beobachtungen gefunden. Die folgende Tabelle habe ich nach seinen Resultaten berechnet. Seine Temperatur war hier nur 20·1 — 20·4°.

Tabelle 81.

v	C_H	k	k/C_H	$k/\sqrt{C_C}$
		Salzsäure.		
50	0·020	0·0097	0·49	0·069
10	0·095	0·0230	0·24	0·075
		Salpetersäure.		
10	0·095	0·0228	0·24	0·074
		Monochloressigsäure.		
10	0·012	0·0100	0·83	0·091
5	0·017	0·0148	0·87	0·090
		Dichloressigsäure.		
20	0·031	0·0118	0·38	0·067
10	0·045	0·0167	0·37	0·075
		Trichloressigsäure.		
20	0·045	0·0151	0·34	0·071
10	0·087	0·0233	0·27	0·079

Mit schwachen Säuren wie Essigsäure ($^1/_5$- und $^1/_{10}$-norm.) und Propionsäure ($^1/_{10}$-norm.) hat Levy auch deren beschleunigende Wirkung auf die Rotationsverminderung beobachtet, obgleich die Beschleunigung sehr gering war. Im Gegenteil hat Trey bemerkt, dass diese beiden Säuren bei seinen Versuchen eine Verzögerung bewirkten. Da mir diese Bemerkung Treys unglaublich erschien, habe ich die Geschwindigkeitskonstanten aus seinen Resultaten berechnet, und zwar wie folgt:

Tabelle 82.

(Aus der Tabelle 32 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 9·0000 g Glukose.

ϑ	α	$[\alpha]_D$	k	
			I.	II.
5	18·00	100·0	—	—
15	16·95	94·14	0·0055	—
25	15·55	86·39	0·0070	0·0086
35	14·43	80·17	0·0075	0·0085
45	13·43	74·61	0·0079	0·0087
55	12·58	69·89	0·0082	0·0089
65	11·92	66·22	0·0084	0·0090
∞	9·14	50·78	—	—
			Mittel 0·0074	0·0087

Hierin wurden $\vartheta = 5$ bei der Berechnung der Konstanten I und $\vartheta = 15$ bei der Berechnung der Konstanten II zum Anfangspunkt gewählt.

Tabelle 83.

(Aus der Tabelle 42 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 9·000 g Glukose und 0·6000 g Essigsäure.

ϑ	α	$[\alpha]_D$	k
15	17·25°	95·83°	—
25	15·93	88·50	0·0079
35	14·70	81·67	0·0084
45	13·92	77·33	0·0079
55	13·03	72·39	0·0083
65	12·37	68·72	0·0083
∞	9·33	51·83	—
			Mittel 0·0082

Tabelle 84.

(Aus der Tabelle 43 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 9·000 g Glukose und 0·7000 g Propionsäure.

15	17·32°	96·22°	—
25	15·98	88·78	0·0079
35	14·73	81·83	0·0084
45	13·90	77·22	0·0080
55	13·07	72·61	0·0082
65	12·42	69·00	0·0082
∞	9·28	51·56	—
			Mittel 0·0081

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass diese beiden Säuren, wenn man die Konstanten *I* der Tabelle 82 annimmt, auch etwas beschleunigend wirken, und wenn man die Konstanten *II* annimmt, welche mit einander viel besser übereinstimmen, dann sieht man, dass diese beiden

Säuren, wie Trey bemerkte, etwas verzögernd wirken, aber diese beobachteten Unterschiede liegen in den Fehlergrenzen der Versuche, und diese Tabellen lassen nicht genügend erkennen, ob eine wirkliche Verzögerung durch die beiden Säuren stattfindet.

Säuren und ihre Neutralsalze.

Bei einer sehr starken Säure wird die Konzentration der Wasserstoffionen durch ihr neutrales Salz nicht vermindert, deshalb muss, wenn das neutrale Salz keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Geschwindigkeit des Vorganges hat, die Einwirkung der Säure durch Zusatz des neutralen Salzes unverändert bleiben. Trey[1]) hat Salzsäure mit Natriumchlorid und Schwefelsäure mit Natriumsulfat untersucht, und seine Resultate wurden in folgender Weise zusammengefasst: „Wie bei der Katalyse des Methylacetats vermindert sich auch hier die Geschwindigkeit des Vorgangs durch den Zusatz von Natriumsulfat zur Schwefelsäure, und eine noch grössere Menge des Salzes bewirkt eine weitere Verzögerung des Rotationsrückgangs der Glukose. Anders beim Natriumchlorid und Chlorwasserstoff, denn während ersteres in geringerer Menge die beschleunigende Wirkung der Säure analog wie beim Methylacetat erhöht, tritt durch die Anwesenheit einer grösseren Menge von Natriumchlorid eine Verzögerung ein.“ Aber ich ziehe aus seinen Beobachtungen etwas andere Schlüsse. Ich gebe hier seine Zahlen wieder, und da er in seiner Abhandlung die Geschwindigkeitskonstanten nicht berechnet hat, habe ich dieselben in den Tabellen hinzugefügt.

Tabelle 85.

(Aus der Tabelle 33 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 9·0000 g Glukose und 0·3645 g Chlorwasserstoff.

ϑ	α	$[\alpha]_D$	k
15	14·85	82·50°	—
25	12·07	67·05	0·0287
35	10·63	59·06	0·0288
45	10·13	56·28	0·0249
55	9·83	54·61	0·0224
65	9·65	53·61	0·0204
∞	9·10	50·56	—
			Mittel 0·0248

Tabelle 86.

(Aus der Tabelle 34 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 9·0000 g Glukose und 0·4903 g Schwefelsäure.

15	15·13	84·06°	—
25	12·37	68·72	0·0268

[1]) Loc. cit.

ϑ	α	$[\alpha]_D$	k
35	11·12	61·78	0·0240
45	10·35	57·50	0·0231
55	9·93	55·17	0·0219
65	9·67	53·72	0·0209
∞	9·13	50·72	—
			Mittel 0·0233

Tabelle 87.

(Aus der Tabelle 35 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 9·0000 g Glukose, 0·3645 g Chlorwasserstoff und 0·5850 g Natriumchlorid.

15	14·73°	81·83°	—
25	12·00	66·67	0·0314
35	10·62	59·00	0·0324
45	9·90	55·00	0·0351
55	9·78	54·33	0·0295
65	9·60	53·33	0·0299
∞	9·43	52·39	—
			Mittel 0·0317

Tabelle 88.

(Aus der Tabelle 36 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 0·90000 g Glukose, 0·3645 g Chlorwasserstoff und 1·1700 g Natriumchlorid.

15	14·90°	82·78°	—
25	12·32	68·44	0·0281
35	10·85	60·28	0·0299
45	10·22	56·78	0·0288
55	9·92	55·11	0·0273
65	9·72	54·00	0·0271
∞	9·48	52·67	—
			Mittel 0·0282

Tabelle 89.

(Aus der Tabelle 37 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 0·90000 g Glukose, 0·4903 g Schwefelsäure und 0·7100 g Natriumsulfat.

15	15·60°	86·67°	—
25	13·10	72·78	0·0222
35	11·50	63·89	0·0232
45	10·58	58·78	0·0235
55	10·08	56·00	0·0233
65	10·05	55·83	0·0190
∞	9·35	51·94	—
			Mittel 0·0222

Tabelle 90.

(Aus der Tabelle 38 Treys.)

In 100 ccm der Lösung 9·000 g Glukose, 0·4903 g Schwefelsäure und 1·4200 g Natriumsulfat.

ϑ	α	$[\alpha]_D$	k
15	15·85°	88·06°	—
25	13·22	73·44	0·0231
35	12·18	67·67	0·0186
45	11·07	61·50	0·0200
55	10·42	57·89	0·0207
65	10·20	56·67	0·0188
∞	9·47	52·61	—
			Mittel 0·0202

Wie man sieht, beschleunigt sich die Geschwindigkeit des Vorganges dadurch, dass man der Salzsäure bis zu 0·1-norm. Natriumchlorid zusetzt; das ist das, was Trey bemerkt hat, und bei einem Zusatz von 0·2-norm. Natriumchlorid kann man nicht sagen, dass eine Verzögerung eintritt, wie Trey behauptet hat. Bei Natriumsulfat und Schwefelsäure, wie Trey sagte, bemerkt man etwas Verzögerung, und dies ist das, was die Theorie verlangt, da Schwefelsäure ungefähr halb so stark wie Salzsäure ist, aber hier ist die Verzögerung nicht sehr bedeutend. Ich habe einen Versuch mit Salzsäure und Kaliumchlorid gemacht und habe hierbei keinen Einfluss des neutralen Salzes beobachtet, wie aus dem Vergleiche der folgenden Tabelle mit der entsprechenden Tabelle 76 bei Salzsäure allein hervorgeht.

Tabelle 91.

Salzsäure + Kaliumchlorid.

$v = 30.$ $v = 30.$

ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'}$	k
0	9·17°	—	—
5	8·50	0·0931	0·0186
10	7·98	0·1824	0·0182
15	7·55	0·2731	0·0182
20	7·20	0·3642	0·0182
25	6·92	0·4539	0·0182
30	6·64	0·5672	0·0189
∞	5·70	—	—
			Mittel 0·0184

Schluss.

Die allgemeinen Resultate dieser Arbeit sind ungefähr folgende:

1. Wie E. Cohen bemerkte, muss man *d*-Glukose als eine sehr schwache Säure betrachten.

2. Die Geschwindigkeit des Rückganges des Drehungsvermögens der *d*-Glukose ist der Konzentration der Hydroxylionen annähernd proportional.

3. Dieselbe ist auch der Quadratwurzel der Konzentration der Wasserstoffionen annähernd proportional.

4. Die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen ist viel kleiner als diejenige der Hydroxylionen.

5. Bei der katalytischen Wirkung der Hydroxylionen scheinen Neutralsalze einen beschleunigenden Einfluss auszuüben; bei jener aber der Wasserstoffionen ist ein solcher Einfluss, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering.

6. Die zweite Affinitätsgrösse der Diamine steigt mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen.

Zum Schlusse spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, meinen verbindlichsten Dank aus für seine Anregung und seine wohlwollende Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit. Herrn Dr. Bredig und Herrn Dr. Bodenstein bin ich ebenso für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der sie mir ratend und helfend zur Seite standen, zu herzlichstem Danke verpflichtet.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität, November 1900.

Die genaue Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck.

Von

Arthur A. Noyes.

(Mit 3 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Die älteren thermodynamischen Ableitungen der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck sind ungenau, indem sie den Einfluss der Kompression der Lösung vernachlässigen. Die Nichtberücksichtigung dieses Einflusses hatte meiner Meinung nach zur Folge eine fehlerhafte Auffassung des Volumfaktors, durch welchen man die osmotische Arbeit dividieren muss, um den osmotischen Druck zu erhalten. Vor zwei Jahren haben Abbot und ich[1]) eine Ableitung veröffentlicht, die auf Betrachtungen über das Gleichgewicht einer osmotischen Säule beruhte, und von dieser Unvollkommenheit frei zu sein schien. In einer späteren Abhandlung[2]) wurde von mir die Frage über den oben erwähnten Volumfaktor weiter erörtert. Gegen meine Ansichten über diese Frage und die Ableitung der Beziehung selbst hat Dieterici[3]) in einer in dieser Zeitschrift erschienenen Notiz gewisse Einwände erhoben.

Insofern seine Bemerkungen persönlicher Natur sind, mögen sie unberücksichtigt bleiben[4]). Auch würde es die Sache nicht wesentlich fördern, wenn ich unmittelbar auf die wissenschaftlichen Betrachtungen in Herrn Diet ericis Abhandlung näher eingehen würde. Vielmehr scheint es nötig, um die Sache ganz klar zu legen, die fragliche Beziehung von neuem abzuleiten unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden, wenn auch verhältnismässig kleinen Faktoren. Dabei sollen die sachlichen Bemerkungen und Einwände von Herrn Dieterici in Betracht gezogen werden.

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 57 (1897).

[2]) Die Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Druck: Diese Zeitschr. **28**, 220 (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **29**, 139 (1899).

[4]) So z. B. meine vermutete Unklarheit über die Grundbegriffe der Infinitesimalrechnung, meine Bestreitung der Anwendbarkeit derselben auf physikalische Vorgänge, und meine Verkennung des Fundaments der mechanischen Wärmetheorie.

II. Definition des omotischen Druckes.

Bevor wir zur Ableitung der Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck übergehen, ist es notwendig, uns einen klaren und präzisen Begriff über die letzte der beiden Grössen zu bilden. Wir definieren den osmotischen Druck als denjenigen Druck, der auf eine halbdurchlässige Wand ausgeübt wird, welche sich zwischen einer Lösung und dem betreffenden Lösungsmittel befindet. Damit Lösung und Lösungsmittel miteinander im Gleichgewichte sind, und kein Durchgang des Lösungsmittels durch die halbdurchlässige Wand stattfindet, muss die Lösung unter einem höheren äusseren Drucke stehen, als das Lösungsmittel, und der Unterschied der beiden äusseren Drucke ist gleich dem osmotischen Druck und dient als sein Mass. Dieser Druckunterschied, also auch der osmotische Druck der Lösung, variiert, ähnlich wie der Dampfdruck, mit dem absoluten Werte des äusseren Druckes, d. h. mit dem Grade, in dem die Lösung komprimiert wird, ebenso wie mit der Temperatur.

Um diese Definition sich klar zu machen, betrachte man zwei Spezialfälle, die in den nachfolgenden Überlegungen von Wichtigkeit sein werden. In der Fig. 1 möge A eine Lösung und B ein Lösungsmittel bezeichnen, die voneinander durch eine feste, halbdurchlässige Wand E getrennt und zwischen den Kolben C und D, auf die jeder beliebige Druck ausgeübt werden kann, eingeschlossen sind. Der Druck auf den Kolben D möge zuerst dem Dampfdrucke des Lösungsmittels p_0 gleich gemacht werden. Damit Gleichgewicht besteht, muss auf den Kolben C der Druck $(P_1' + p_0)$ ausgeübt werden, wo P_1' den osmotischen Druck bedeutet, den die komprimierte Lösung auf die Wand E ausübt. Es muss bemerkt werden, dass der Dampfdruck der Lösung durch die Kompression von seinem Normalwerte p_1 auf p_0, den Dampfdruck des Lösungsmittels, gebracht worden ist; dies ist eine direkte Folgerung des zweiten Hauptsatzes, da ein System, das bei konstanter Temperatur auf eine Art im Gleichgewichte ist, auch auf jede andere Art im Gleichgewichte sein muss.

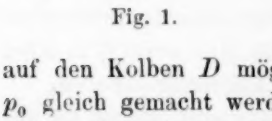


Fig. 1.

Zweitens nehme man an, dass der Druck auf den Kolben C dem Dampfdrucke p_1 der Lösung gleich gemacht werde. Dann kann Gleichgewicht dadurch zustande gebracht werden, dass man auf den Kolben D den Druck $p_1 - P_1$ ausübt, wo P_1 den osmotischen Druck der Lösung, wenn sie unter ihrem Dampfdrucke steht, bedeutet. Aus demselben oben angeführten Grunde muss der Dampfdruck des Lösungsmittels infolge der erfahrenen Ausdehnung auf den Wert p_1 der Lösung herabsinken.

Es ist nötig hinzuzufügen, dass die hier gegebene Definition nicht ganz mit der üblichen zusammenfällt, denn gewöhnlich wird der osmotische Druck definiert als der gesamte Druckunterschied zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel, welche durch eine semipermeable Wand getrennt sind, wenn beide nur unter ihren normalen Dampfdrucken stehen. Dieser totale Druckunterschied Π_1 ist ersichtlicherweise die Summe des wie oben definierten, wahren osmotischen Druckes P_1 und der Differenz der Dampfdrucke (p_0 und p_1) der Lösung und des Lösungsmittels. Es ist also:

$$\Pi_1 = P_1 + p_0 - p_1. \qquad (1)$$

Die Grösse Π_1 bedeutet einen Druck, der keinem Gleichgewichtszustande entspricht und daher nie in einen umkehrbaren Prozess eingehen kann. Sie ist dazu die Summe zweier voneinander verschiedenartiger Drucke, die sich nach verschiedenen Gesetzen mit der Temperatur und dem Volumen verändern, und deren Beziehung zu einander bei verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. Die Benutzung einer solchen Grösse scheint daher vom physikalischen Standpunkte aus sehr unzweckmässig zu sein.

III. Berechtigung der Verwendung von Flüssigkeiten, die unter einem negativen Drucke stehen.

Wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, der osmotische Druck grösser als der Dampfdruck ist, ist es in der zuletzt angeführten Anordnung notwendig, um Gleichgewicht herzustellen, das Lösungsmittel einem negativen Drucke zu unterwerfen, der im Falle von konzentrierten Lösungen sehr hohe Werte annehmen kann. Es war aber bis jetzt, auch unter den günstigsten Umständen, nicht möglich, Flüssigkeiten einem negativen Drucke, der viel mehr als eine Atmosphäre betragen würde, auszusetzen, ohne dass sie zerreissen[1]). Auf Grund dieser Thatsache spricht Dieterici jede Gültigkeit der von Noyes und Abbot abgeleiteten Beziehung zwischen osmotischem und Dampfdruck ab, da die von ihnen betrachtete osmotische Säule unter einem negativen, hydrostatischen Drucke steht; er aber, mit den Worten von Nernst betont, dass der zweite Hauptsatz nur auf solche Vorgänge oder Gleichgewichtszustände angewendet werden darf, die „wenigstens prinzipiell experimentell realisierbar sind". Man wird nun aber leicht einsehen, dass diese Forderung in Wirklichkeit erfüllt wird; denn, obwohl hohe negative Drucke unerreichbar sind, so ist es doch stets möglich, einen Prozess oder eine Anordnung zu er-

[1]) Vergleiche aber den Nachtrag zu dieser Abhandlung.

sinnen, welche nur die Summation solcher kleiner Drucke erfordern, wie sie experimentell realisiert worden sind, und deren Endresultat dasselbe ist wie das, welches durch direkt angewendete, hohe negative Drucke zu erzielen ist. — Soll z. B. 1 g des Lösungsmittels einer Lösung entzogen werden, die so konzentriert ist, dass der auf das Lösungsmittel auszuübende negative Druck nicht zu verwirklichen ist, so kann zu demselben Zweck eine Reihe von Lösungen von stufenweise abnehmenden Konzentrationen benutzt werden, wobei eine jede unter ihnen 1 g des Lösungsmittels der etwas konzentrierteren Lösung entzieht und der etwas verdünnteren abgiebt; die vermittelnden Lösungen verändern sich dabei permanent nicht, und das Resultat ist dasselbe, als ob das Lösungsmittel der Lösung direkt entzogen wäre. In ähnlicher Weise, wenn die Lösung so weit konzentriert ist, dass die Säule des Lösungsmittels von der Höhe, welche zur Kompensation des osmotischen Druckes nötig ist, nicht zusammenhalten würde, kann eine Säule von derselben Höhe aufgebaut werden aus verschiedenen Abschnitten, die oben mit halbdurchlässigen Membranen versehen sind und mit einer Reihe von Lösungen aufgefüllt werden, deren Konzentrationen von unten nach oben zu stufenweise zunehmen. Da eine solche Säule an ihrem oberen Ende mit der konzentrierten Lösung und am unteren mit dem reinen Lösungsmittel, das unter seinem Dampfdrucke steht, im Gleichgewicht ist, so müssen ihre Druckverhältnisse dieselben sein, wie die einer Säule des Lösungsmittels, welche an ihren beiden Enden mit denselben Drucken im Gleichgewicht steht.

Obwohl durch diese Überlegungen die Berechtigung der Verwendung negativer Drucke nachgewiesen wird, in Übereinstimmung mit der angenommenen Forderung, dass die Zustände „wenigstens prinzipiell experimentell realisierbar" sein müssen, so halte ich es doch für wichtig, einige Worte in Bezug auf dieses Diktum selbst hinzuzufügen; in der Interpretation von Dieterici führt es nämlich zum unzulässigen Resultat, dass die von Noyes und Abbot aufgestellte thermodynamische Relation zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck zwar für alle osmotischen Drucke gültig ist, welche die negativen Drucke nicht übersteigen, welche nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen Flüssigkeiten ertragen können, dass aber ihre Gültigkeit aufhört, sobald der betreffende Druck um ein Geringes höher wird.

Die nachfolgenden Überlegungen scheinen mir eine richtigere und bestimmtere Formulierung der Frage zu bieten.

Damit die Anwendung des zweiten Hauptsatzes in seiner quantitativen Form brauchbare Resultate liefert, ist erstens notwendig die Kenntnis der Natur der Intensitätsgrösse des Systems, die kompensiert

werden muss, damit die Zustandsänderung, um die es sich handelt, umkehrbar verlaufen kann; und zweitens die Kenntnis, in jedem speziellen Fall der Beziehung dieser Intensitätsgrösse zur Arbeit, von der sie ein Faktor ist, da die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf einen isothermen Kreisprozess immer zwei Arbeitsbeträge miteinander in Beziehung bringt. Sind diese Thatsachen in Bezug auf die Intensitätsgrösse bekannt, so ist es gleichgültig, welche äussere mechanische oder anderartige Einrichtung zu ihrer Kompensation angewendet wird, und ob überhaupt eine solche Einrichtung experimentell realisiert oder sogar je erdacht wurde. Damit unsere Kenntnisse in Bezug auf die Intensitätsgrösse auf einer festen experimentellen Basis beruhen, ist es allerdings notwendig, eine Einrichtung zu realisieren, die sie zu messen gestattet, und zuverlässige Messungen auszuführen. Es muss aber nicht vergessen werden, dass diese hier erforderlichen Kenntnisse oft auch auf indirektem oder theoretischem Wege erhalten werden können, und dass die Sicherheit, welche ihnen dann zukommt, zwar keine absolute, aber immerhin eine sehr grosse sein kann. Die Sicherheit der Schlussfolgerungen wird dagegen durch einen qualitativen Nachweis der Realisierbarkeit der kompensierenden Vorrichtung nicht bedeutend erhöht, denn dieser Nachweis kann nur dazu dienen, um die Richtigkeit der Auffassung der Natur der Intensitätsgrösse zu bestätigen, worüber man gewöhnlich kaum irgendwelche Zweifel hegt, bringt aber gar nichts zur Aufklärung ihrer quantitativen Beziehungen bei.

Kurz zusammengefasst lautet das, was ich hier betonen möchte, folgendermassen: die quantitative Form des zweiten Hauptsatzes ist auf jede umkehrbare Änderung anwendbar, gleichgültig ob diese experimentell realisiert werden kann oder nicht; irgend eine Unsicherheit, die den Schlussfolgerungen anhaften mag, rührt nicht daher, dass der zweite Hauptsatz auf ideale Vorgänge keine Anwendung hat, sondern vielmehr davon, dass man über die Richtigkeit der Annahme der zu kompensierenden Intensitätsgrösse oder über die Form der Zustandsgleichung, die ihre Beziehung zur Arbeit darstellt, im Unsichern ist. Beispielsweise, ist die van't Hoffsche ursprüngliche Ableitung der Beziehungen des osmotischen Druckes zum Dampfdruck oder zur Erniedrigung des Gefrierpunktes korrekt, wenn nur seine Auffassung des osmotischen Druckes als der Intensitätsgrösse, deren Kompensation von aussen den Prozess der Hinzufügung oder Entziehung von Lösungsmittel umkehrbar macht einerseits, und seine Annahme bezüglich des in Betracht kommenden Volumfaktors andererseits, richtig sind. Die Gültigkeit seiner Ableitung ist aber unabhängig von der experimentellen Realisierbarkeit und dem Ersinnen von Einrichtungen, welche,

wie die halbdurchlässigen Wände zur Kompensation des Druckes dienen können. Der Nutzen ihrer Realisierbarkeit würde nur in der direkten experimentellen Bestätigung der Auffassung des osmotischen Druckes und der gemachten Annahme über seine Beziehung zur berechneten osmotischen Arbeit bestehen[1]).

IV. Ableitung der Beziehung mittels eines Kreisprozesses.

Wir betrachten einen Kreisprozess, der bei konstanter Temperatur mit dem in Fig. 2 gezeichneten Apparat ausgeführt wird. A bezeichnet eine Lösung vom osmotischen Druck P_1 und Dampfdruck p_1; sie ist vom reinen Lösungsmittel B durch eine halbdurchlässige Wand EE getrennt und steht in Berührung mit dem Dampfe des Lösungsmittels vom Druck p_1 im Raume F. Vermittelst des Kolbens D wird der Druck $(p_1 - P_1)$ auf das Lösungsmittel B ausgeübt, der gerade genügt, um das Übertreten des Lösungsmittels zur Lösung zu verhindern. Im Anfangszustande befinde sich ein Gramm Dampf des Lösungsmittels im Raume F und eine unendlich kleine Menge flüssiges Lösungsmittel unter dem Kolben D, und nun wird folgender Kreisprozess ausgeführt.

Fig. 2.

I. Der Druck auf dem Kolben C wird ein wenig vergrössert, so dass sich ein Gramm des Dampfes (vom Volumen v_1 unter dem Drucke p_1) kondensiert und durch die Wand EE hindurchgeht, wo es das Volum V'

[1]) Zur Klarlegung meiner Auffassung mögen hier noch zwei weitere Beispiele diskutiert werden, welche im Lehrbuch von Nernst (Theoret. Chem. (2. Auflage) 101 und 226) gerade in dieser Beziehung hervorgehoben werden. Der erste Fall bezieht sich auf die Berechnung der Arbeit, die durch die umkehrbare Vermischung zweier verschiedener Gase zu gewinnen sei; der Autor betont dabei, dass die Gültigkeit der abgeleiteten thermodynamischen Relation von der wirklichen Realisierbarkeit passender halbdurchlässiger Wände abhängig ist. Meiner Meinung nach aber hängt die Gültigkeit der Ableitung nur von der Richtigkeit der Annahme ab, dass der Partialdruck eines jeden der beiden Gase in der Mischung derselbe ist, als wenn er für sich allein anwesend wäre, eine Annahme, die allerdings direkt geprüft werden kann nur durch Realisierung von halbdurchlässigen Wänden. Das zweite Beispiel betrifft die Beziehung zwischen den Arbeitsbeträgen beim isothermen Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand, einmal unter konstantem Dampfdruck, das andere Mal längs der Volumendruckkurve, die aus der van der Waalsschen Gleichung folgt. Der Autor betrachtet die erlangte Beziehung für nicht absolut zwingend; denn wegen der Unmöglichkeit, die zweite Operation zu realisieren, scheint ihm die Berechtigung der Anwendung des zweiten Hauptsatzes fraglich. Mir aber scheint es, dass die Beziehung nur insofern unsicher ist, als es die van der Waalssche Gleichung selbst ist.

beim Drucke $(p_1 - P_1)$ annimmt. Bei diesem Vorgang erfährt die Lösung keine dauernde Veränderung.

II. Die Verbindung zwischen A und B wird unterbrochen, und das Gramm Lösungsmittel, das in B erhalten wurde, lässt man sich zusammenziehen, bis der Druck gleich seinem normalen Dampfdruck p_0, und sein Volumen gleich V_0 wird.

III. Der Druck p_0 auf den Kolben wird um ein Geringes vermindert, so dass das Gramm Lösungsmittel verdampft und als Dampf das Volum v_0 unter dem Drucke p_0 einnimmt.

IV. Man lässt den erhaltenen Dampf sich ausdehnen, bis sein Druck p_1 und sein Volum v_1 wird.

Der Kreisprozess ist nun vollendet. Die Arbeitsbeträge, welche vom System in den vier verschiedenen Teilen des Prozesses geleistet worden sind, sind beziehungsweise:

$$A_{\mathrm{I}} = -p_1 v_1 + (p_1 - P_1) V'$$
$$A_{\mathrm{II}} = \int_{V'}^{V_0} P\,dV$$
$$A_{\mathrm{III}} = p_0 v_0 - p_0 V_0$$
$$A_{\mathrm{IV}} = \int_{v_0}^{v_1} p\,dv.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist aber $A_{\mathrm{I}} + A_{\mathrm{II}} + A_{\mathrm{III}} + A_{\mathrm{IV}} = 0$, woraus:

$$\int_{v_0}^{v_1} p\,dv + p_0 v_0 - p_1 v_1 = -\left(\int_{V'}^{V_0} P\,dV + (p_1 - P_1) V' - p_0 V_0\right).$$

Unter Berücksichtigung der identischen Beziehung:

$$p_b v_b - p_a v_a = \int_{v_a}^{v_b} p\,dv + \int_{p_a}^{p_b} v\,dp.$$

folgt:
$$\int_{p_1}^{p_0} v\,dp = \int_{(p_1 - P_1)}^{p_0} V\,dP. \qquad (2)$$

Die Gleichung (2) ist der allgemeinste und vollständig exakte Ausdruck der Relation zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck.

Wenn, wie es immer angenähert der Fall ist, die Volumabnahme des Lösungsmittels bei mässigen Drucken dem Zuwachs des Druckes proportional ist, d. h. wenn man hat:

$$-\frac{V - V_0}{V_0} = k_0 (P - p_0), \text{ oder: } V = V_0 - V_0 k_0 (P - p_0), \qquad (3)$$

worin k_0 — der Kompressionskoëffizient des Lösungsmittels — eine Konstante ist, dann kann das zweite Glied in (2) integriert werden:

$$\int_{p_1 - P_1}^{p_0} V\,dP = (V_0 + V_0 k_0 p_0) \int_{p_1 - P_1}^{p_0} dP - \frac{V_0 k_0}{2} \int_{p_1 - P_1}^{p_0} 2P\,dP,$$

woraus:

$$\int_{p_1}^{p_0} v\,dp = (P_1 + p_0 - p_1)V_0\left(1 + \frac{(P_1 + p_0 - p_1)}{2}k_0\right). \quad (4)$$

Dieser Ausdruck kann in seiner Form, aber nicht in seiner Bedeutung dadurch vereinfacht werden, dass man statt $(P_1 + p_0 - p_1)$ — den gesamten Druckunterschied — dass chon früher verwendete Zeichen Π_1 einsetzt. Die Gleichung wird:

$$\int_{p_1}^{p_0} v\,dp = \Pi_1 V_0(1 + {}^1/_2\,\Pi_1 k_0). \quad (5)$$

V. Ableitung der Relation durch Betrachtung des Gleichgewichtes einer osmotischen Säule.

Dieselbe Beziehung kann noch einfacher durch Aufstellung der Bedingungen des Gleichgewichtes einer osmotischen Säule abgeleitet werden. Dies wurde in der früheren Abhandlung von Noyes und Abbot versucht; da aber Dieterici auf einen Fehler im Zeichen des Kompressionsgliedes in der Formel aufmerksam gemacht hat, und da andererseits, der Beweis viel kürzer und klarer geführt werden kann, als an jener Stelle geschehen ist, so sei es mir erlaubt, die Sache hier von neuem darzulegen. Die Fig. 3 stellt eine vertikale Röhre dar, welche bei h mit einer festen halbdurchlässigen Membran versehen ist und unten in das weite Gefäss taucht. Auf der Membran h befindet sich eine unendlich dünne Schicht irgend einer Lösung, während unterhalb der Membran die Röhre und das Gefäss mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt sind. Das ganze ist in einem Raume aufgestellt, der nur den Dampf des Lösungsmittels enthält. Gleichgewicht stellt sich dadurch her, dass eine geringe Menge Lösungsmittel durch die Membran in die Lösung eintritt, respektive aus ihr austritt. Bezeichnet p_1 den Dampfdruck und P_1 den osmotischen Druck der Lösung, so muss das Lösungsmittel unmittelbar unter der Membran unter dem Drucke $(p_1 - P_1)$ stehen, damit der entgegengesetzte Druck der Lösung kompensiert wird. Andererseits muss auf der Höhe h der Dampf der Lösung mit dem des Lösungsmittels im Gleichgewichte sein, d. h. beide müssen denselben Druck p_1 besitzen, denn bei entgegengesetzter Annahme wäre ein Perpetuum mobile zweiter Art möglich. Der Druck auf der Oberfläche des Lösungsmittels in dem Gefässe G ist gleich seinem Dampfdruck p_0; und es ist leicht möglich, durch Anwendung der allgemeinen Gesetze über

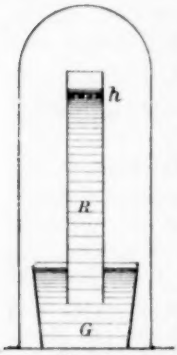


Fig. 3.

statische Drucke einerseits die Höhe über der Oberfläche zu bestimmen, auf der der Druck des Dampfes gleich p_1 wird, andererseits diejenige Höhe, auf der der Druck der flüssigen Säule des Lösungsmittels gleich $(p_1 - P_1)$ wird. Da die beiden Höhen gleich sein müssen, so wird dadurch eine Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck hergestellt. Der Druckunte schied irgend zweier Niveaus ist gleich dem Gewichte der dazwischen liegenden Dampf-, resp=kt ve Flüssigkeitssäule, so dass man die zwei Gleichungen hat:

$$\delta dh = -dp \quad \text{und} \quad \Delta dh = -dP,$$

worin δ und Δ die Dichten des Dampfes, beziehungsweise der Flüssigkeit, bedeuten; dp, dP — die respektiven Druckänderungen. Man kann die Gleichungen auch schreiben;

$$dh = -v dp \quad \text{und} \quad dh = -V dP,$$

worin jetzt v und V die (variablen) spezifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit bedeuten. Ist der Abstand der Membran von der Oberfläche des Lösungsmittels im Gefässe G gleich h_1, so wird:

$$\int_0^{h_1} dh = h_1 = -\int_p^{p_1} v dp = -\int_{p_0}^{p_1 - P_1} V dP,$$

welche Beziehung mit der Gleichung (2), die vermittelst eines Kreisprozesses abgeleitet wurde, identisch ist. Auf dieselbe Art wie dort, durch Einsetzen des Kompressionskoëffizienten (siehe Gleichung (3)) können die Gleichungen (4) und (5) abgeleitet werden.

VI. Diskussion der abgeleiteten Beziehung.

Die erhaltenen Gleichungen enthalten, wie Dieterici ausführt, eine Grösse, welche nicht direkt experimentell bestimmbar ist, nämlich den mittleren Kompressionskoëffizienten k_0 des Lösungsmittels zwischen den Drucken p_0 und $(p_1 - P_1)$, von denen der letztere im allgemeinen negativ ist. Dies ist wahr, und es muss zugegeben werden, dass infolgedessen eine gewisse Unsicherheit den praktischen Anwendungen der Formel anhaften muss. Zieht man aber in Betracht, dass die Messungen einer Anzahl von Forschern gezeigt haben, dass der Kompressionskoëffizient sich nur sehr wenig ändert, wenn die positiven Drucke auch sehr bedeutend variiert werden [1]), so wird man es als sehr wahrscheinlich an-

[1]) Vergl. die Zusammenstellung der Werte in Landolt und Börnsteins Tabellen, Seite 265. Einige Beispiele mögen hier citiert werden: Alkohol hat bei 28° den Koëffizienten 86×10^{-6} zwischen 150 und 200 Atmosph., und 81×10^{-6} zwischen 150 und 400 Atmosph.; für Äther ist der Wert bei 13° gleich 168×10^{-6} zwischen 8·4 und 13·9 Atmosph., und 165×10^{-6} zwischen 8·4 und 36·5 Atmosphären.

sehen, dass der Wert diese Koëffizienten für mässige negative Drucke nicht um viel von dem für niedrige positive Drucke gefundenen differieren kann. Übrigens könnte der auf diese Weise begangene Fehler kaum irgend einen merklichen Einfluss ausüben, denn das ganze Glied $^1/_2 \Pi_1 k_0$ überhaupt hat auch für recht konzentrierte Lösungen nur einen verhältnismässig kleinen Wert; eine ätherische Lösung müsste, z. B. einen osmotischen Druck von ungefähr 120 Atmosphären, eine alkoholische Lösung einen solchen von 250 Atmosphären und eine wässerige Lösung einen von gar 400 Atmosphären besitzen, damit dieses Glied 1% des Gesamtwertes ausmacht.

Es ist besonders zu betonen, dass der in der obigen Gleichung auftretende Volumfaktor das Volumen von einem Gramm des unter seinem eigenen Dampfdruck stehenden Lösungsmittels ist, vermehrt um ein Korrektionsglied, welches die Wirkung der Kompression repräsentiert und, im Falle auch recht konzentrierter Lösungen, nur einen relativ geringen Wert hat. Der Faktor dagegen, der bei den bisherigen Berechnungen des osmotischen Druckes aus dem Integrale $\int_{p_1}^{p_0} p\,dv$ von Dieterici und anderen gebraucht worden ist, stellt die Veränderung des Volumens der Lösung dar, die eintritt, wenn ein Gramm des Lösungsmittels zu einer unendlich grossen Menge der Lösung hinzugefügt wird. Diese beiden Volumfaktoren haben aber wesentlich verschiedene Werte im Falle sogar mässig konzentrierter Lösungen, wie es die folgende Tabelle zeigt, in der die Resultate im Falle von Schwefelsäurelösungen zusammengestellt sind [1]). Die erste Kolonne giebt die Konzentration in Molen pro Liter an; die zweite — die Werte des Integrals $\int_{p_1}^{p_0} v\,dp$ bei 0° nach Dietericis experimentellen Bestimmungen; diese Werte sind angenähert gleich den osmotischen Drucken ausgedrückt in Kilogrammen pro Quadratzentimeter. In der dritten Kolonne sind die Volumveränderungen V_1 angeführt, welche eintreten, wenn ein Gramm Wasser zu einer unendlich grossen Quantität der Lösung hinzugefügt wird, wie sie von Dieterici berechnet wurden; in der vierten befinden sich die Werte von $V_0(1 + {}^1/_2 \Pi_1 k_0)$, des in Gleichung (5) vorkommenden Ausdruckes, berechnet von mir unter Zugrundelegung des Wertes 0·000050 für den Kompressionskoëffizienten k_0 des Wassers bei 0°; endlich enthält die fünfte Kolonne die prozentischen Unterschiede zwischen den in den beiden vorhergehenden Kolonnen verzeichneten Werten [2]).

[1]) Angaben über Volumenveränderungen anderer Lösungen finden sich in Arrhenius, Diese Zeitschr. **10**, 93 (1892).

[2]) Wegen des schon erwähnten Zeichenfehlers enthielt die vierte Kolonne in

Konzentration in Molen pro Liter	$\int_{p_1}^{p_0} v\,dp$	V_1	$V_0(1+{}^1/_2 H_1 k_0)$	Prozentischer Unterschied
0·607	23·66	0·999	1·000	0·1
1·040	47·32	0·997	1·001	0·4
1·903	97·07	0·993	1·002	1·2
2·681	164·6	0·989	1·004	1·5
3·792	297·8	0·979	1·007	2·8
4·908	456·8	0·970	1·011	4·1
5·598	575·8	0·967	1·014	4·7
8·164	1028·0	0·959	1·025	6·6
9·43	1301·0	0·958	1·032	7·4
11·69	1727·0	0·957	1·042	8·5
16·19	2693·0	0·947	1·064	11·7
22·18	4170·0	0·930	1·096	16·6

Da die beiden Volumfaktoren voneinander wesentlich verschieden sind, so folgt, dass auch die Werte der osmotischen Drucke, die man durch Dividieren des Integrals durch sie erhält, verschieden ausfallen; eines der beiden Rechnungsverfahren muss also unrichtig sein, oder sie müssen sich auf den osmotischen Druck der Lösung unter verschiedenen Bedingungen beziehen.

Es wird sich daher empfehlen, besonders da Dieterici in seinem letzten Artikel die Richtigkeit des Volumfaktors, der die Volumveränderung der Lösung darstellt, immer noch verteidigt, durch Betrachtung eines Kreisprozesses, in den dieser Faktor eingeht, die Quelle des Unterschiedes in den Resultaten nachzuweisen. Ein Kreisprozess von dieser Art wurde schon von früheren Autoren zur Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck angewendet, doch haben sie absichtlich die Arbeit, welche beim Zusammendrücken oder bei der Ausdehnung der Lösung geleistet wird, ebenso wie die Änderung des osmotischen Druckes mit der Kompression der Flüssigkeit, ausser Betracht gelassen. Will man aber ein theoretisch richtiges Resultat erhalten, so müssen diese Faktoren natürlich berücksichtigt werden.

VII. Ableitung einer Beziehung mittels eines zweiten Kreisprozesses.

Wir wollen daher folgenden vollständig umkehrbaren Kreisprozess betrachten. Im Anfangszustande befinden sich 1 g des Dampfes des Lösungsmittels vom Volumen v_1 und eine unbeschränkt grosse Menge der Lösung vom Volumen $(\omega - V_1)$ miteinander unter dem Drucke p_1 im Gleichgewichte.

einer entsprechenden Tabelle, die ich in einem früheren Aufsatze (28, 223) publiziert habe, die Werte von $V_0(1-{}^1/_2 H_1 k_0)$; die prozentischen Unterschiede zwischen den so berechneten Werten und denen von Dieterici waren daher viel kleiner als die, welche in der jetzt gegebenen Tabelle zu Tage treten.

1. Der Dampf des Lösungsmittels wird kondensiert und vermischt sich mit der Lösung. Das Volumen der Lösung werde dadurch ω und ihr Dampfdruck $p_1 + dp_1$. V_1 repräsentiert dann den oben diskutierten Volumfaktor, d. h. die Volumveränderung der Lösung, wenn zu einer unbeschränkten Menge von ihr 1 g Lösungsmittel hinzugefügt wird. Der mittlere Wert des Druckes während dieser Volumänderungen ist:

$$(p_1 + {}^1/_2\, dp_1).$$

2. Die Lösung wird so weit komprimiert, dass sie sich im Gleichgewichte mit dem reinen Lösungsmittel, das unter seinem Dampfdruck p_0 steht, befindet, wenn sie miteinander durch eine semipermeable Membran in Verbindung gesetzt werden. Der äussere Druck muss dann den Wert $(p_0 + P_1' - dP_1')$ annehmen, wenn $(P_1' - dP_1')$ den wahren osmotischen Druck der komprimierten Lösung bezeichnet. Ist der Kompressionskoëffizient konstant und gleich $(k_1 + dk_1)$, so ist das Volumen nach der Kompression gleich:

$$\omega - \omega(k_1 + dk_1)(P_1' + p_0 - p_1 - dP_1' - dp_1);$$

der mittlere Druck, unter dem diese Kompression stattfindet, beträgt:

$${}^1/_2(P_1' + p_0 + p_1 - dP_1' + dp_1).$$

3. 1 g des Lösungsmittels wird aus der Lösung durch die semipermeable Wand hindurchgepresst. Das Volumen des auf diese Weise erhaltenen reinen Lösungsmittels unter dem Drucke p_0 sei mit V_0 bezeichnet. Der äussere Druck, dem die Lösung ausgesetzt ist, wird $(p_0 + P_1')$, wenn der wahre osmotische Druck der resultierenden Lösung P_1' ist. Ist ihr Kompressionskoëffizient konstant und gleich k, so ist ihr Volumen: $\omega - V_1 - (\omega - V_1)\,k\,(P_1' + p_0 - p_1)$.
Der Mittelwert der Drucke, unter denen die Volumänderung stattfindet, ist: $(P_1' + p_0 - {}^1/_2\, dP_1')$.

4. Man lässt die Lösung sich ausdehnen, bis ihr Druck p_1 wird; ihr Volumen ist dann $(\omega - V_1)$, und sie ist in ihren Anfangszustand zurückgekehrt. Der Mitteldruck, unter dem diese Ausdehnung sich vollzieht, ist: ${}^1/_2(P_1' + p_0 + p_1)$.

5. Das in 3. erhaltene Gramm des Lösungsmittels wird unter dem Drucke p_0 verdampft, wobei sein Volumen v_0 wird; und den Dampf lässt man sich ausdehnen, bis der Druck p_1 und das Volumen v_1 werden.

Der Kreisprozess ist hiermit vollendet. Um die Arbeitsbeträge zu berechnen, welche den verschiedenen Volumveränderungen der Lösung während dieses Prozesses entsprechen, hat man die Volumänderungen mit den Mittelwerten der Drucke, unter denen sie stattgefunden haben, zu multiplizieren, wobei angenommen wird, dass der Kompressionskoëf-

fizient unabhängig vom Drucke ist. Berechnet man auf diese Weise die Arbeitsbeträge, die an der Lösung geleistet werden, addiert sie zu den Arbeitsbeträgen, welche am Lösungsmittel geleistet wurden, und setzt ihre Summe gleich Null, so erhält man unter Vernachlässigung von Grössen zweiter Ordnung (wobei man darauf achten muss, dass Glieder von der Form $\omega d(-)$ endlich sind, da ω unendlich gross ist) die folgende Gleichung:

$$\int_{p_1}^{p_0} v\,dp = (P_1' + p_0 - p_1)\{V_1[1 - {}^1/_2 k_1(P_1' + p_0 - p_1)] + \omega k_1 dp_1 - {}^1/_2\omega(P_1' + p_0 - p_1)\,dk_1\}.$$

In dieser Gleichung kann man dem Gliede, welches ω enthält, eine Form geben, in der seine Bedeutung leichter zu fassen ist. Bezeichnen wir die Konzentration der Lösung vom Volumen $(\omega - V_1)$ mit c_1, und die der Lösung vom Volumen ω, welche ein Gramm Lösungsmittel mehr enthält, mit $(c_1 - dc_1)$, und berücksichtigen, dass:

$$c_1 : (c_1 - dc_1) = \omega : (\omega - V_1),$$

und folglich $\omega = V_1 \dfrac{c_1}{dc_1}$ ist, so nimmt die letzte Gleichung durch Substitution dieses Wertes von ω die Form an:

$$\int_{p_1}^{p_0} v\,dp = (P_1' + p_0 - p_1)V_1\left[1 - {}^1/_2 k_1(P_1' + p_0 - p_1) + k_1 c_1 \frac{dp_1}{dc_1} - {}^1/_2 c_1(P_1' + p_0 - p_1)\frac{dk_1}{dc_1}\right] \quad (6)$$

Im Spezialfall, wo der Dampfdruckunterschied im Vergleich mit dem osmotischen Druck vernachlässigt werden kann, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\int_{p_1}^{p_0} v\,dp = P_1' V_1\left(1 - {}^1/_2 k_1 P_1' - {}^1/_2 c_1 P_1' \frac{dk_1}{dc_1}\right). \quad (7)$$

VIII. Vergleich der Beziehungen die mittels der beiden Kreisprozesse abgeleitet wurden.

Die Gleichung (6) ist wie die Gleichung (4) vollständig exakt, wenn man von dem kleinen Fehler absieht, der durch die Annahme der Unabhängigkeit des Kompressionskoëffizienten vom Druck begangen wird. Die beiden Gleichungen unterscheiden sich jedoch voneinander in Bezug auf sämtliche in ihnen vorkommende Grössen, die Dampfdrucke ausgenommen. Die Gleichung (6) ist viel komplizierter als die Gleichung (4) und hat dazu eine andere Eigenschaft, welche ihren theoretischen und praktischen Wert stark vermindert. Sie stellt nämlich eine Beziehung her zwischen dem osmotischen Druck P_1' der komprimierten Lösung, wenn sie unter dem

äusseren Drucke ($P_1' + p_0$) steht, und den Dampfdrucken derselben Lösungen und des reinen Lösungsmittels, wenn sie nur unter ihren normalen Dampfdrucken p_1 und p_0 stehen; mit anderen Worten, sie stellt eine Beziehung zwischen den zwei Arten von Eigenschaften her, wenn diese unter verschiedenen äusseren Druckbedingungen gemessen werden. Diese Thatsache allein genügt, um das Resultat vom theoretischen Standpunkte aus von nur geringem Werte zu machen und zu zeigen, dass der gewöhnlich angewendete Kreisprozess ungeeignet ist zur Ableitung des genauen Wertes des osmotischen Druckes P_1 unter gewöhnlichem Drucke, welcher in fast allen Anwendungen, z. B. bei der Berechnung der elektromotorischen Kräfte, eine wichtige Rolle spielt. Es ist wahr, dass es der osmotische Druck P_1' ist, der bis jetzt von Pfeffer und anderen gemessen wurde, da bis jetzt keine Methode gefunden worden ist, um den zur Bestimmung von P_1 notwendigen negativen äusseren Druck zu erzeugen, oder um den Druck auf die halbdurchlässige Membran selbst direkt zu messen. Ausserdem möge darauf aufmerksam gemacht werden, dass die meisten in den Gleichungen (6) und (7) vorkommenden Grössen $\left(\text{nämlich } V_1, k_1 \text{ und } \frac{dk_1}{dc_1}\right)$ mit der Konzentration der Lösung und der Natur des gelösten Körpers variieren, und deshalb für jede Lösung, an der die Formel angewendet werden soll, besonders bestimmt werden müssen: wogegen die entsprechenden Grössen (V_0 und k_0) in der Gleichung (4) sich auf das Lösungsmittel beziehen und daher für jede Lösung in diesem Lösungsmittel gelten.

IX. Zusammenfassung.

Es wurde in dieser Abhandlung durch Betrachtungen über einen neuen Kreisprozess ebenso wie durch Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen einer osmotischen Säule gezeigt, dass die genaue thermodynamische Beziehung zwischen dem osmotischen Drucke P_1 und dem Dampfdruck p_1 einer Lösung durch die Gleichung:

$$\int_{p_1}^{p_0} v\,dp = (P_1 + p_0 - p_1)\; V_0 (1 + {}^1/_2\,(P_1 + p_0 - p_1)\; k_0)$$

gegeben ist, in der p_0, V_0 und k_0, bezw. den Dampfdruck, das spezifische Volumen und den Kompressionskoëffizienten des flüssigen Lösungsmittels bedeuten. Die einzige bei der Ableitung dieser Gleichung gemachte Annahme bestand darin, dass k_0 zwischen den Drucken p_0 und $(p_1 - P_1)$ als konstant zu betrachten ist. Da letzterer Druck im allgemeinen negativ ist, ist bei praktischen Anwendungen dieser Formel der Wert von k_0 vorläufig nur durch eine (allerdings wie es scheint zulässige) Extrapolation zu erhalten. Der numerische Wert des Kompensations-

koëffizienten k_0 enthaltenden Gliedes ist sehr klein, sogar in den Fällen, wo es sich um bedeutende Konzentrationen handelt; infolge dessen muss zur angenäherten Berechnung des osmotischen Druckes korrekterweise das Dampfdruckintegral durch das gewöhnliche spezifische Volumen des Lösungsmittels und nicht, wie es bis jetzt gewöhnlich geschehen ist, durch die Volumänderung der Lösung geteilt werden. Es wurde ausserdem gezeigt, dass die Ableitung vermittelst des bis jetzt angewendeten Kreisprozesses, wenn genau durchgeführt, weniger einfach ist und als Resultat eine viel kompliziertere Beziehung liefert, in welche der osmotische Druck der komprimierten Lösung, nicht der Lösung unter ihrem eigenen Drucke, eingeht, und in der eine Anzahl anderer Grössen enthalten sind, die für jede Lösung, an der die Formel geprüft werden soll, von neuem bestimmt werden müssen und nicht einmal für allemal am Lösungsmittel selbst gemessen werden können.

Nachtrag.

Erst während des Lesens der Korrekturbogen erhalte ich Kenntnis von der schönen Arbeit von Worthington: „Über die mechanische Streckung von Flüssigkeiten: eine experimentelle Bestimmung der Volumendehnbarkeit von Äthylalkohol“ (Philos. Trans. of the Royal Society **183**, 355—370. 1893), die mir früher leider entgangen ist. Diese Untersuchung beweist nicht nur, dass hohe negative Drucke (bis zu 17 Atmosphären) realisiert werden können, sondern, dass es sogar möglich ist, den Dilatationskoëffizienten mit genügender Genauigkeit zu messen. Diese Messungen zeigten, dass (ich citiere hier die eigenen Worte des Verfassers), „in der Nähe des Nulldruckes der absolute Koëffizient der Volumenelastizität von Alkohol derselbe für Dehnung wie für Zusammendrückung ist und, soweit als die Beobachtungen zeigen, zwischen den Drucken von + 12 und — 17 Atmosphären konstant ist.“ Durch diesen wichtigen Nachweis wird den Ausführungen dieser Abhandlung jedes hypothetische Element, welches ihnen in der Meinung einiger Leser, wegen der Benutzung negativer Drucke vielleicht hat anhaften mögen, so gut wie vollständig genommen, und in den Anwendungen der abgeleiteten Gleichung kann für k_0 der Wert des für kleine positive Drucke bestimmten Kompressionskoëffizienten nunmehr mit viel grösserer Zuversicht eingesetzt werden, da doch für eine Flüssigkeit die Konstanz dieses Koëffizienten für positive und negative Drucke nachgewiesen worden ist.

Mass. Institute of Technology, Boston, Mass., September 1900.

Berichtigung.

Von

Jan von Zawidzki.

In seinen „Bemerkungen“[1]) zu meiner Arbeit: „Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische“[2]), macht mich Herr P. Duhem in freundlicher Weise darauf aufmerksam, ich hätte seine Priorität in Bezug auf die Differentialgleichung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x)},$$

welche den Ausdruck der Beziehungen zwischen den Partialdrucken (p_1, p_2) eines binären Flüssigkeitsgemisches und dessen Zusammensetzung (x, $1-x$) bildet, verkannt und seine diesbezüglichen Publikationen[3]) übersehen. Dass dies keineswegs der Fall war, wird man bereits aus meinen Äusserungen auf Seite 162—163 über die betreffenden Arbeiten des Herrn Prof. Duhem entnehmen können. In den mir im Original zugänglichen beiden letzten Publikationen[4]) fand ich die betreffende Differentialgleichung nur ihrem Inhalte nach angegeben, nicht aber in jener äusseren Gestalt, die ihr von Margules[5]) gegeben wurde, und in welcher ich sie einer experimentellen Prüfung unterzogen hatte. Dieser Umstand veranlasste mich damals, obige Gleichung kurzweg als „Margulessche Differentialbeziehung“ zu bezeichnen, da aber hierdurch ihre Genesis nicht vollständig zum Ausdruck gebracht wird, so ersuche ich den Leser, jene Bezeichnung durch die exaktere: „Duhem-Margulessche Differentialbeziehung“ zu ersetzen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **35,** 483 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **35,** 129 (1900).

[3]) Ann. de l'École normale sup. (3) **4,** 9 (1887); (3) **6,** 153 (1889). — Dissolutions et Mélanges (1894); Mécanique chimique **4** (1899).

[4]) Dissolutions et Mélanges, Teil III, Kap. V (1894).

[5]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **104,** II, 1243 (1895).

Riga, Polytechnikum.

Eine Erwiderung

zu Herrn A. Winkelmanns Bemerkung[1]) zu meiner Arbeit: Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern[2])

Von

B. Woringer.

In der Bemerkung zu meiner erwähnten Arbeit sagt Herr Winkelmann, dass es nach meiner Darstellung zweifelhaft erscheinen könnte, ob die Winkelmannschen Beziehungen überhaupt richtig seien. Er schliesst das aus einem Satze meiner Arbeit (S. 277), und ich gebe ihm vollkommen Recht: derselbe könnte diesen Zweifel zulassen. Mit demselben Recht aber könnte ein Dritter aus einer Stelle der Abhandlung Herrn Winkelmanns selbst[3]) zu demselben Zweifel kommen. Aus dem Zusammenhang gezogen, scheinen beide Stellen diesen Mangel zu besitzen. Ich könnte mich aber trotzdem wohl damit einverstanden erklären, meinen Satz, wie Herr Winkelmann (S. 482) angegeben, abzuändern. Aber ich glaube, es wird auch genügen, wenn ich an Stelle des Wortes „richtig" S. 277, Zeile 9 von unten setze: „alleinmassgebend".

Ferner sagt Herr Winkelmann, dass man aus meiner Arbeit den Eindruck erhält: ihm sei nicht bekannt gewesen, dass die nach ihm benannten Beziehungen nicht gleichwertig mit dem Koppschen Gesetz seien; auch nicht, dass dieses Gesetz nicht aus seinen Beziehungen allein gefolgert werden dürfe. Er verwahrt sich dagegen.

Nun habe ich aber nirgends diesen Irrtum Herrn Winkelmann zugesprochen; es kann auch nicht in meiner Absicht gelegen haben, denn ich kannte seine Abhandlung (Wied. Ann. **1**, 1877). Hierin stellt Herr Winkelmann seine Beziehungen auf, um einen Ersatz für das nicht geltende Daltonsche Gesetz zu haben; aber er hat sie stets in Verbindung mit dem Koppschen Gesetz erwähnt, wie auch in der

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 480 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **34**, 257 (1900).
[3]) Wied. Ann. **1**, 434, Zeile 9 v. o.

letzten Bemerkung zu meiner Arbeit, als ein Gesetz, das, in dem Koppschen enthalten, aus ihm hergeleitet, nur einen Teil desselben ausmacht, deshalb nicht mit ihm gleichwertig ist, und welches nur ein geeignetes Mittel[1]) darstellt, um von der erwiesenen, auf Atmosphärendruck beschränkten Gültigkeit des Koppschen Gesetzes auf die Allgemeingültigkeit desselben zu schliessen.

Dagegen habe ich ausdrücklich gesagt S. 268: „Nach Wüllner[2]) ist das Winkelmannsche Gesetz eine handlichere Form zur Prüfung der Verhältnisse an Stelle des Koppschen Gesetzes.“ Und dies habe ich „einen verhängnisvollen Irrtum“ genannt. Aus diesem Buch also könnte man den falschen Eindruck bekommen, als wären die Winkelmannschen Beziehungen ein selbständiges Gesetz, gleichwertig dem Koppschen. Und auch in dem vortrefflichen Lehrbuch: Graham-Otto I, 3. 560 ff. (1898) wird des öfteren vom Winkelmannschen Gesetz gesprochen als von einem selbständigen.

Man kann zwar wohl von einem selbständigen Winkelmannschen Gesetze sprechen, das weiter nichts verlangt, als dass die Siedetemperaturdifferenzen homologer Substanzen für zwei Drucke eine arithmetische Reihe bilden. Aber welcher Nutzen resultierte daraus?

Jedenfalls sehe auch ich den Wert der Winkelmannschen Beziehungen darin, dass sie kein selbständiges Gesetz darstellen, sondern nur in Verbindung mit dem Koppschen bestehen, aus dem sie abgeleitet und deshalb richtig sind.

---

[1]) Wied. Ann. 1, 437 letzter Satz.
[2]) Experimentalphysik III, 696.

Grunewald bei Berlin.

Referate.

140. Die Entstehung der Ionen bei der Entladung der Elektrizität durch Gase von J. J. Thomson (Phil. Mag. (5) **50**, 278—282. 1900). Die zum Durchgang der gewöhnlichen elektrischen Entladung durch ein Gas nötige Ionisierung desselben soll dadurch erzeugt werden, dass wenige in dem Gas von vornherein vorhandene Ionen durch die Wirkung des elektrischen Feldes in Bewegung kommen und nun durch ihren Anprall andere Gasmoleküle zu Ionen zertrümmern. Solche ursprünglich vorhandene geringe Ionisierung ist für Luft z. B. durch die Versuche von Elster und Geitel nachgewiesen. Verf. führt seine Anschauung näher in Einzelheiten, insbesondere hinsichtlich der geschichteten Entladung, aus.

Wiedeburg.

---

141. Über das Gesetz von Cailletet und Mathias und die kritische Dichte von Sydney Young (Phil. Mag. (5) **50**, 291—305. 1900). Im Anschluss an Rechnungen von Mathias (**32**, 406) hat Verf. das ganze von ihm beschaffte Material bearbeitet, um das von Cailletet und Mathias aufgestellte Gesetz des „geradlinigen Durchmessers der Dichtekurven" zu prüfen. Danach müsste, wenn D das Mittel der Dichten im Flüssigkeits- und Dampfzustand, $D_t = D_0 + \alpha t$ sein, wo α konstant. Das van der Waalssche Gesetz der übereinstimmenden Zustände würde ferner fordern, dass α multipliziert mit der absoluten kritischen Temperatur T_c und dividiert durch die kritische Dichte D_c eine universelle Konstante ergäbe: $\frac{\alpha T_c}{D_c} = a$. Das hat sich nicht vollkommen streng bestätigt. Endlich erweist sich das Verhältnis der thatsächlichen zu der unter Voraussetzung des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes berechneten „theoretischen" kritischen Dichte wenigstens nahe konstant: $D_c/D_c^1 = 3{\cdot}77$.

Young findet nun für den „Durchmesser" vielfach eine ausgesprochene Krümmung, so dass man die Formel anwenden muss:

$$D_t = D_0 + \alpha t + \beta t^2,$$

wozu für die Alkohole noch ein viertes Glied $+ \gamma t^3$ zu treten hat. Die Krümmung ist um so kleiner ($\beta = 0$), je näher $D_c/D_c^1 = 3{\cdot}77$ und $a = 0{\cdot}93$; ferner ist fast allgemein $\beta \gtrless 0$, je nachdem $D_c / D_c^1 \lesssim 3{\cdot}77$ und $a \lesssim 0{\cdot}93$. Indes ist die Krümmung so schwach im allgemeinen, dass die kritische Dichte aus dem Dichtemittel bei Temperaturen zwischen Siedepunkt und Nähe des kritischen Punktes nach der einfachen Formel $D_t = D_0 + \alpha t$ berechnet werden kann mit einem Fehler, der selten 0·25% und im allgemeinen nicht 0·1% überschreitet, während bei Berechnung aus den Beobachtungen unterhalb des Siedepunktes der Fehler mehrere Prozent erreichen kann.

Wiedeburg.

Berichtigungen zu Bd. 35:

Seite 19, Zeile 16 v. o. lies 1,5 kbkm anstatt 1,5 kbm.

Seite 385, Anmerkung 2, sind die Worte: „von Herrn Prof. Nernst, Institut für physikalische Chemie, Göttingen, resp." zu streichen.

Seite 435, Zeile 12 v. o. muss es heissen: „Die ersten neuen Titrationen" statt: „Die ersten neun Titrationen".

Autoren-Register zu Band XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV und XXXV.

R bedeutet Referat.

Abegg, R., Elektrolytisches Leitvermögen reiner Substanzen. *R.* XXXIII. 374.
— Säure- und Alkalistabilität stereoisomerer Oxime. *R.* XXXII. 645.
— u. R. Bodländer, Elektroaffinität. *R.* XXXII. 182.
— und W. Herz, Chemisches Praktikum. *R.* XXXIV. 381.
— u. Cl. Immerwahr, Elektrochemisches Verhalten des Fluorsilbers und des Fluors. XXXII. 142.
Aberson, J. H., Aktivität der Oxybrenztraubensäure. XXXI. 17.
Adriani, J. H., Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden. XXXIII. 453.
Ahrens, F. B., Entwickelung der Chemie im neunzehnten Jahrhundert. *R.* XXXV. 127.
Aignan, A., u. E. Dugas, Löslichkeitskoëffizienten der Flüssigkeiten. *R.* XXXIII. 505.
Albert, R., Anreicherung der Hefe an Zymase. *R.* XXXIII. 122.
Alexander, H., Einwirkung des Acetylens auf Kupfer. *R.* XXXIII. 122.
Alexejeff, W., siehe P. Gordan.
Alfa, J., siehe R. F. Weinland.
Amagat, E. H., Spezifische Wärme der Flüssigkeiten. *R.* XXXV. 111.
— Zustandsgleichung. *R.* XXXII. 405.
Amerio, A., Widerstand von in Bewegung befindlichen Salzlösungen. *R.* XXXII. 416.
Anderlini, F., u. R. Salvadori siehe R. Nasini.
Andreocci, A., Optische Isomerie und Triboluminescenz. *R.* XXXII. 412.
Andresen, M., Entwickelung des latenten Bildes. *R.* XXXIII. 247.
Anschütz, R. v., Organische Chemie. *R.* XXXIV. 384.
Arendt, R., Grundzüge der Chemie und Mineralogie. *R.* XXXV. 127.
— Technik der Experimentalchemie. *R.* XXXV. 128.
Arndt, K., Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. *R.* XXXII. 432.
— siehe G. v. Knorre.
Arons, L., Elektrischer Lichtbogen in Stickstoff und Wasserstoff. *R.* XXXIV. 128.
Arrhenius, Sv., Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz. XXXI. 197.
Aston, E., siehe Ph.-A. Guye.
Astruc, A., Alkalimetrie der Amine. *R.* XXXIII. 511.
Atkinson, G. A. S., siehe E. P. Perman.
Aubel, E. van, Spezifische Wärme der Legierungen. *R.* XXXV. 640.
Auerbach, F., Härte der Metalle, Härte von Kieselsäure. *R.* XXXV. 498.
Auwers, K., Kryoskopische Beobachtungen. XXXII. 39.
Avery, S., u. Benton Dales, Elektrolytische Bestimmung des Eisens. *R.* XXXII. 644.

Bakker, G., Bemerkung zur „Thermodynamischen Theorie der Kapillarität von van der Waals". XXXIV. 168.
— Theorie der Kapillarität. XXXIII. 477.
— Theorie der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes. XXXV. 598.
Baly, E. C. C., Destillation flüssiger Luft. *R.* XXXV. 493.
Bamberger, E., Notizen. *R.* XXXII. 660.
— u. Fred Tschirner, Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin. *R.* XXXII. 658.
Bancroft, W. D., The Dilution law. XXXI. 188.
— Phasenregel. *R.* XXXIII. 640.
Barnes, J., Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, welche Chlorwasserstoff und Schwefelsäure enthalten. *R.* XXXIV. 636.
— H. T., siehe H. L. Callendar.

Battelli, A., u. A. Stefanini, Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, Elektrolytische Leitfähigkeit der Gase. *R.* XXXV. 371.
Baumhauer, H., Darstellung der 32 möglichen Krystallklassen. *R.* XXXII. 428.
Baxter, G. P., siehe Th. W. Richards.
Beckmann, E., Spektrallampen I. XXXIV. 593; II. XXXV. 443; III. XXXV. 652.
Becquerel, H., Phosphorescenzerscheinungen durch Radiumstrahlung. XXXIII. 510.
— Strahlung der radioaktiven Stoffe. *R.* XXXIII. 512.
Behn, U., Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. *R.* XXXIII. 638.
— Sublimationswärme der Kohlensäure, Verdampfungswärme der Luft. *R.* XXXIII. 512.
Behrend, R., Zwei Formen des *B*-Aminocrotonsäureesters. *R.* XXXII. 646.
Behrendsen, O., Becquerelstrahlen. *R.* XXXII. 408.
— Verhalten des „Radiums" bei tiefer Temperatur. *R.* XXXV. 486.
Behrens, H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse. *R.* XXXII. 432.
— Mikrochemische Technik. *R.* XXXV. 127.
Bel, J. A. Le, Stereochemie des Stickstoffs. *R.* XXXIII. 503.
Bemmelen, J. M. van, Absorption. Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15°. *R.* XXXIV. 505.
Bender, C., Brechungsexponenten normaler Salzlösungen. III. *R.* XXXV. 485.
— Brechungsexponenten reinen Wassers. *R.* XXXII. 634.
Berthelot, D., Binnendruck. *R.* XXXIV. 639.
— Joule-Kelvinsches Phänomen. *R.* XXXV. 110.
— Kovolum. *R.* XXXIV. 640.
— Minimalvolumen der Flüssigkeiten. *R.* XXXV. 104.
— Mischung der Gase. *R.* XXXII. 637.
— Molekularassociation bei flüssigen Stoffen. *R.* XXXV. 103.
— M., Diamine Neutralisationswärme. *R.* XXXIII. 506.
— Diäthylendiamin (Piperazin). *R.* XXXIII. 506.
— Harnsäurereihe. *R.* XXXV. 102.
— Metallderivate des Acetylens. *R.* XXXIII. 368.
— Sulfocyanderivate. *R.* XXXV. 102.
— Thermochemische Bestimmungen, Äthylendiamin. *R.* XXXIII. 365.
— Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen. *R.* XXXV. 109.
Berthelot, M., Zusammengesetzte Metallradikale. *R.* XXXIII. 510.
— u. Le Chatelier, Detonationsgeschwindigkeit des Acetylens. *R.* XXXIII. 502.
— u. Delépine, Ammoniakalisches Silbernitrat. *R.* XXXIII. 366.
— Milchsäure. *R.* XXXIII. 510.
— Verbrennungswärme einiger sehr flüchtiger Flüssigkeiten. *R.* XXXV. 108.
Bertrand, G., Dioxyaceton, *R.* XXXIII. 367.
Biehringer, J., Einführung in die Stöchiometrie. *R.* XXXV. 118.
Bijlert, A. van, Werking van zeer verdund Salpeterzuur. XXXI. 103.
Biltz, H., Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. *R.* XXXII. 424.
— Triphenylvinylalkohol. *R.* XXXII. 650.
Binz, A., Elektrolytische Indigoküpe. *R.* XXXIII. 372.
— Küpenbildung durch galvanisch abgeschiedenes Zink. *R.* XXXIII. 373.
— u. Hagenbach, Reduzierende Wirkung elektrisch abgeschiedener Metalle. *R.* XXXIII. 380.
Biron, E. W., Schwefelsäurehydrate. *R.* XXXII. 643.
— Spezifische Wärme der wässerigen Schwefelsäurelösungen. *R.* XXXII. 642.
Blanc, M. Le, Lehrbuch der Elektrochemie. *R.* XXXV. 117.
— u. M. Eckardt, Titration von Persulfaten. *R.* XXXIII. 375.
Blücher, E., Die Luft. *R.* XXXII. 421.
Bodländer, G., Feste Lösungen. *R.* XXXIV. 639.
— Löslichkeit der Erdalkalikarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser. XXXV. 23.
— R., siehe R. Abegg.
Boggio-Lera, E., Siedetemperatur der Verbindungen. *R.* XXXII. 412.
Bogusky, J., Eigenschaften der wässerigen Kaliumnitritlösung. *R.* XXXV. 373.
Bohr, Chr., Invasions- und Evasionskoëffizienten, Absorptionskoëffizienten der Kohlensäure. *R.* XXXII. 188.
— Die Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol; Invasions und Evasionskoëffizient. *R.* XXXIII. 639.
Bois, H. du, u. O. Liebknecht, Molekulare Suszeptibilität der Salze seltener Erden. *R.* XXXIII. 368.
— Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze seltener Erden. *R.* XXXIII. 637.
Boltzmann, L., Zustandsgleichung van der Waals. *R.* XXXV. 504.
Bon, G. Le, Phosphorescenz. *R.* XXXV. 106.

Bonnefoi, J., Verbindungen von Lithiumbromid mit Ammoniakgas. *R.* XXXV. 110.
— Verbindungen von Lithiumchlorid mit Äthylamin. *R.* XXXIII. 512.
Börnstein, R., Die Fortschritte der Physik im Jahre 1899. *R.* XXXII. 432.
— u. K. Scheel. Fortschritte der Physik im Jahre 1899. *R.* XXXV. 509.
Bose, E., Elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. XXXIV. 701.
— siehe W. Nernst.
Boudouard, O., Gesetze der chemischen Gleichgewichte *R.* XXXIV. 640.
Bouty, E., Dielektrische Kohäsion der verdünnten Gase. *R.* XXXIII. 361.
— Sind die verdünnten Gase Elektrolyte? *R.* XXXIII. 640.
— Verdünnte Gase, elektrolytischer Leitfähigkeit ders. *R.* XXXIII. 360.
Bran, F., siehe F. Haber.
Branly, E., Durchtritt Hertzscher Wellen durch Flüssigkeiten. *R.* XXXIII. 506.
Bräuer, P., Aufgaben aus der Chemie und der physikalischen Chemie. *R.* XXXII. 431.
Braun, F., Physikalische Forschungsart. *R.* XXXII. 169.
— L., Absorption von Stickstoff und von Wasserstoff in wässerigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe. XXXIII. 721.
Brauner, B., Gase des Argon-Helium Typus und das periodische System. *R.* XXXII. 650.
Brauns, R., Ein neues Kontaktgestein. *R.* XXXIV. 638.
Bredig, G., Amphotere Elektrolyte und innere Salze. *R.* XXXIII. 377.
— Fortpflanzung des Bildes von einer belichteten Schicht auf eine unbelichtete. *R.* XXXIII. 249.
— Kolloidales Kadmium. XXXII. 127.
— u. R. Müller von Berneck, Anorganische Fermente, Platinkatalyse. XXXI. 258.
— u. A. Coehn, Kolloidale Lösung. XXXII. 129.
Bremer, G. J. W., Dichtebestimmung von pulverförmigen Substanzen. *R.* XXXV. 501.
Brochet, A., Elektrolyse des Chlorkaliums. *R.* XXXV. 100.
Brühl, J. W., Konstitution des Hydroxylamins. *R.* XXXII. 647.
— Tautomere Umwandlungen in Lösungen. XXXIV. 31.
Bruner, L., Hydrolyse der Salzlösungen. XXXII. 133.
Bruner, L., u. St. Tolloczko, Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. XXXV. 283.
Brunner, K., siehe J. v. Hemmelmayr.
Brussoff, S., Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren XXXIV. 129.
Bruyn, de B. R., Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen. XXXII. 63.
Buchböck, G., Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit. XXXIV. 229.
Bucherer, A. H., Thermoelektrizität der Elektrolyte. *R.* XXXV. 498.
Buchner, E., u. R. Rapp, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. *R.* XXXII. 644; *R.* XXXIII. 121.
Bulatow, A., Kritische Temperaturen. *R.* XXXII. 643.
Bullnheimer, Fr., u. E. Seitz, Kupferoxyd-Alkalitartrate, Fehlingsche Lösung. *R.* XXXIII. 122.
Bunsen, R. W., Ein akademisches Gedenkblatt. *R.* XXXV. 120.
Bürckle, E., siehe H. Goldschmidt.
Bütschli, O., Löslichkeit des Schwefels in Wasser und Glycerin. *R.* XXXII. 180.
— Untersuchungen über die Mikrostruktur der künstlichen und natürlichen Kieselsäuregallerten. *R.* XXXV. 510.
— Untersuchungen über die Mikrostruktur des erstarrten Schwefels. *R.* XXXV. 509.

Cajola, A., u. Cappellini, Verseifung in organischen Lösungsmitteln. *R.* XXXV. 114.
Callendar, H. L., Normale für die Thermometrie *R.* XXXII. 639.
— u. H. T. Barnes, Spezifische Wärme des Wassers. *R.* XXXII. 153.
Calvert, H. T., Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds. *R.* XXXIV. 124.
Calzolari, F., siehe J. Garelli.
Cappellini, siehe A. Cajola.
Chapman, D. L., u. F. A. Lidbury, Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds. *R.* XXXV. 382.
Chatelier, H. Le, Anwendung des Phasengesetzes auf Legierungen und Gesteine. *R.* XXXIV. 639.
— Zustandsänderungen von Eisen und Stahl. *R.* XXXIII. 364.
— Ausdehnung von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen. *R.* XXXIII. 367.
— Umwandlungspunkte. *R.* XXXIII. 503.
— siehe Berthelot.
Chattock, A. P., siehe S. R. Milner.

Chemiker-Kalender 1900. *R.* XXXII. 427.
Chesneau, G., Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Chromsalze. *R.* XXXIII. 360.
Chilesotti, A., Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen. *R.* XXXV. 113.
Christiansen, C., Ursprung der Berührungselektrizität. 4. *R.* XXXII. 633.
Cioci, A., Doppelrhodanide des Vanadins. *R.* XXXII. 410.
Cohen, E., Bestimmung von Umwandlungstemperaturen. Daniellsche Kette. XXXI. 164.
— Elektrische Reaktionsgeschwindigkeit. *R.* XXXIII. 379.
— Elektromotorische Kraft des Westonelements. *R.* XXXV. 489.
— Metastabilität des Weston-Kadmiumelements und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement. XXXIV. 621.
— Physikalisch-chemische Studien am Zinn. Zweite Mitteilung. XXXIII. 57; Dritte Mitteilung. XXXV. 588.
— Schriften von J. H. van't Hoff. XXXI. XIX.
— Theorie der Umwandlungselemente dritter Art. XXXIV. 179.
— Thermodynamik der Normalelemente. XXXIV. 62; II. XXXIV. 612.
— Vermeintliche Identität des roten und gelben Quecksilberoxyds. XXXIV. 69.
— Westonelement. *R.* XXXV. 637.
Cohn, R., Wurzelausscheidungen. *R.* XXXII. 176.
Coehn, A., siehe G. Bredig.
Cojazzi, Stärke einiger Oxysulfonsäuren. *R.* XXXV. 114.
Collins, E., u. G. W. Heimrod, siehe Th. W. Richards.
Colson, Gegenseitiger Ersatz von Metallen. *R.* XXXIII. 509.
— A., Volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs und die chemischen Tensionen. *R.* XXXV. 101.
Coolidge, W. D., Dielektrische Untersuchungen. *R.* XXXII. 630.
Cossmann, P. N., Elemente der empirischen Teleologie. *R.* XXXII. 417.
Couette, M., Osmotische Theorie der galvanischen Elemente. *R.* XXXV. 488.
Coux, H. de la, L'eau dans l'industrie. *R.* XXXIV. 762.
Curie, Frau Sklodowska, Atomgewicht des Metalls im Radiumbaryumchlorid. *R.* XXXIII. 508.
— u. Frau M. P. Curie, Die durch Becquerelstrahlen hervorgerufene Radioaktivität. *R.* XXXIII. 507.
— Chemische Wirkungen der Becquerelstrahlen. *R.* XXXIII. 509.
Cushmann, A. S., siehe Th. W. Richards.
Czepinski, V., Freie Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. *R.* XXXIV. 255.

Dales, Benton, siehe S. Avery.
Danneel, H., Chemische Kinetik und freie Energie der Reaktion: $2HJ + 2Ag \rightleftarrows 2AgJ + H_2$. XXXIII. 415.
Darbishire, F. V., siehe G. W. Kahlbaum.
Davis, D. J., u. R. E. Fowler, siehe L. Kahlenberg.
Dawson, H. M., u. P. Williams, Beurteilung der Sättigung von Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit. *R.* XXXIII. 379.
— Hydrates of Manganese Chloride. XXXI. 59.
— u. H. A. Wilson, siehe A. Smithells.
Day, A., siehe L. Holborn.
Debierne, A., Neue radioaktive Substanz. *R.* XXXIII. 504.
— Neues radioaktives Element, das Aktinium. *R.* XXXV. 106.
Degrange, E., et A. Monnier, siehe L. Duparc.
Deichler, Chr., Wismutperoxyde. *R.* XXXIV. 504.
Delépine, M., Methylensulfat. *R.* XXXIII. 510.
— u. Hallopeau, Oxydationswärme des Wolframs. *R.* XXXIII. 504.
— u. Rivals, Salicyl- und p-Oxybenzaldehyd und Salicylhydramid. *R.* XXXIII. 503.
— siehe Berthelot.
Demarçay, Spektrum des Radiums. *R.* XXXIII. 507.
Derrien, E., Löslichkeit des Benzophenons. *R.* XXXV. 104.
Deventer, Ch. M. van, Bepaling van Nitraten. XXXI 50.
Dewar, J., Flüssiger Wasserstoff. *R.* XXXII. 177.
— Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs unter vermindertem Druck. *R.* XXXII. 178.
Dieterici, C., Kritischer Zustand. *R.* XXXII. 634.
Dietz, R., Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Kadmiums. *R.* XXXII. 184.
— siehe W. Dittenberger.
Dittenberger, W., u. R. Dietz, Elektrolytisches Verhalten des Platin- und Zinnchlorids. *R.* XXXII. 402.
Divers, E., Absorption von Stickstoff bei Gasanalysen. *R.* XXXV. 377.
Dixon, H. B., u. J. D. Peterkin, Die Einwirkung von Stickoxyd auf Stickstoffperoxyd. *R.* XXXV. 381.

Doctor, G., siehe A. Ladenburg.
Dolezalek, F., Theorie des Bleiakkumulators. *R.* XXXIII. 376.
Donle, W., Quecksilberluftpumpe. *R.* XXXIV. 128.
Donnan, F. G., Relative Effusionsgeschwindigkeiten von Argon, Helium und einigen anderen Gasen. *R.* XXXV. 493.
— Seifenemulsionen. XXXI. 42.
Dressel, L., Elementares Lehrbuch der Physik. *R.* XXXV. 383.
Driffield, V., siehe F. Hurter.
Drude, P., Elektronentheorie der Metalle: 1. Teil. *R.* XXXIV. 125.
— Lehrbuch der Optik. *R.* XXXIV. 380.
Dufour, A., Thermometer von Quarz für hohe Temperaturen. *R.* XXXV. 105.
Dugas, E., siehe A. Aignan.
Duhem, P., Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische, Bemerkung. XXXV. 483.
— Dauernde Änderungen und die Thermodynamik. V. XXXIII. 641; VI. XXXIV. 312; VII. XXXIV. 683.
— Nickelstahl. *R.* XXXII. 169.
Duparc, L., E. Degrange et A. Monnier, Traité de chimie analytique qualitative. *R.* XXXV. 123.
Dutoit, P., u. L. Friderich, Oberflächenspannung einiger organischer Flüssigkeiten. *R.* XXXV. 101.

Ebert, H., u. B. Hoffmann, Phosphorescenz des Phosphorpentoxyds. XXXIV. 80.
Eckardt, M., Volumenänderung von Rubidium beim Schmelzen. *R.* XXXIV. 128.
— siehe M. Le Blanc.
Eckerlein, P. A., Wärmeleitungsfähigkeit der Gase bei tiefen Temperaturen. *R.* XXXV. 497.
Eder, S. M., Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1899. *R.* XXXIII. 256.
— J. M., u. E. Valenta, Spektrum des Chlors. *R.* XXXII. 172.
Effront, J., Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis. 1. *R.* XXXIV. 384.
Elbs, Theorie der Bleiakkumulatoren. *R.* XXXIII. 378.
Ellery, E., siehe L. Gattermann.
Elster, J., u. H. Geitel, Becquerelstrahlen. *R.* XXXII. 408.
— Elektrizitätszerstreuung in der Luft. *R.* XXXV. 489.
Emmerling, O., Verhalten von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton gegen Hefe. *R.* XXXII. 647.
Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire. *R.* XXXII. 663.
Engler, A., u. M. Schumann, siehe A. Hantzsch.
Englisch, E., Wirkung von Brom auf das latente Bild. *R.* XXXIII. 251.
Eppler, A., Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande. *R.* XXXIV. 636.
Ercolini, G., Messung kleiner Verlängerungen. *R.* XXXII. 415.
Estreicher, Tadeusz, Löslichkeitsverhältnisse von Argon und Helium im Wasser. XXXI. 176.
— Löslichkeit von Äthylacetat in wässerigen Salzlösungen. XXXI. 360.
Euler, H., Katalyse durch Neutralsalze. XXXII. 348.
Everdingen, E. van, Galvanomagnetische und thermomagnetsche Erscheinungen im Wismut. *R.* XXXV. 504.
Ewan, Th., Osmotic Pressure of Concentrated Solutions. XXXI. 22.

Faber, H. B., siehe Th. W. Richards.
Fabry, Ch., J. Macé de Lépinay u. A. Perot, Masse des Kubikdezimeters Wassers. *R.* XXXIII. 507.
— u. A. Perot, Konstitution der gelben Natriumstrahlen. *R.* XXXV. 104.
Farmer, R. C., u. A. Hantzsch, Konstitution der Oxyazokörper. *R.* XXXIII. 128.
— α-Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren. *R.* XXXIII. 128.
Fedorow, E. v., Syngonie. *R.* XXXIV. 636.
— Aus dem Gebiete des Hypothetischen. *R.* XXXIV. 637.
Fenner, G., u. J. Tafel, Goldchloriddoppelsalze organischer Basen. *R.* XXXIII. 246.
Fenton, H. J. H., u. H. Jackson, Oxydation von mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Eisen. *R.* XXXV. 376.
Ferretto, L., Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen. *R.* XXXV. 115.
Feussner, Elektrische Widerstandssätze. *R.* XXXII. 176.
— Hochspannungsbatterien. *R.* XXXII. 176.
Findlay, A., Fraktionierte Fällung von Neutralsalzen. XXXIV. 409.
Fischer, E., Spaltung einiger racemischer Amidosäuren. *R.* XXXIII. 123; II. *R.* XXXIII. 370.
— K. T., Dicke von Flüssigkeitshäutchen. *R.* XXXII. 401.
Fock, A., Feste Lösungen. *R.* XXXII. 184.
— Grundlagen der exakten Naturforschung. *R.* XXXII. 422.

Fock, A., Krystallographisches Verhalten der optisch aktiven Körper und ihrer racemischen Verbindungen. *R.* XXXIV. 637.
Foote, H. W., Physikalisch-chemische Beziehungen zwischen Aragonit und Calcit. XXXIII. 740.
Forch, C., Oberflächenspannung wässeriger Lösungen. *R.* XXXII. 189.
Forchheimer, J., Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Salz- und Säurelösungen. XXXIV. 20.
Forcrand, de, Hydrate des Calciumperoxyds. *R.* XXXV. 110.
— Hydrat des Natriumperoxyds. *R.* XXXIII. 512.
— Hydrate des Baryumperoxyds und Strontiumbioxyds. *R.* XXXV. 108.
— Lithiumperoxyd. *R.* XXXV. 112.
Formanek, J., Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. *R.* XXXIV. 508.
Forster, M. O., Einfluss von Substitution auf das spezifische Drehvermögen in der Bornylaminreihe. *R.* XXXV. 382.
Förster, F., Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen. *R.* XXXIII. 376.
— u. O. Günther, Zinkschwamm. *R.* XXXIII. 381.
Fortey, E. C., siehe S. Young.
Fowler, R. E., u. D. J. Davis, siehe L. Kahlenberg.
François, M., Dissociation des Ammonium- und Kaliumquecksilberjodids durch Wasser. *R.* XXXIII. 511.
— Dissociation des Merkuridiammoniumchlorids. *R.* XXXIII. 365.
— Monomerkurammoniumjodid. *R.* XXXV. 102.
— Wirkung von konzentriertem Ammoniak auf Merkurdiammoniumjodid. *R.* XXXV. 101.
Frankland, P., Drehvermögen homologer Reihen. *R.* XXXV. 379.
— u. Fr. M. Warthon, Stellungsisomerie und optisches Drehvermögen. *R.* XXXV. 379.
Franklin, E. C., u. C. A. Kraus, Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks. *R.* XXXII. 179.
— — Reaktionen in flüssigem Ammoniak. *R.* XXXII. 178.
Friderich, L., siehe P. Dutoit.
Funk, R., Löslichkeit einiger Metallnitrate. *R.* XXXII. 180.

Gahl, R., Studien zur Theorie der Dampfdrucke. XXXIII. 178.
Galizky, N., Lösungswärme der Salze. *R.* XXXV. 372.
Galt, A., Bildungswärmelegierungen. *R.* XXXIV. 253.
Garelli, F., u. F. Calzolari, Kryoskopisches Verhalten von Substanzen von dem Lösungsmittel ähnlicher Konstitution. XXXII. 412.
— — Kryoskopisches Verhalten von Substanzen von ähnlicher Konstitution wie ihr Lösungsmittel. *R.* XXXV. 113.
Gattermann, L., u. E. Ellery, Silicomesoxalsäure. XXXII. 653.
Gautier, H., Atomgewicht des Bors. *R.* XXXIII. 504.
Gehrcke, E., Wärmeleitung verdünnter Gase. *R.* XXXV. 487.
Geiger, M., Angriffsgeschwindigkeit der Säuren in organischen Lösungsmitteln. *R.* XXXV. 114.
Geitel, H., siehe J. Elster.
Gerhardt, Ch., siehe R. Grimaux.
Gernez, D., Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen des Merkurijodids. *R.* XXXIII. 512.
Giesel, F., Radioaktives Baryt und Polonium. *R.* XXXII. 403.
Gladstone, J. H., Wirkung von Kupferzinklegierungen auf Salpetersäure. *R.* XXXV. 638.
Gockel, A., Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen. XXXIV. 529.
— Zersetzungspunkt wässeriger Lösungen. XXXII. 607.
Goldschmidt, Hans, Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen. *R.* XXXIII. 378.
— Heinr., Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. XXXI. 235.
— u. E. Bürckle, Bildung der Azofarbstoffe. *R.* XXXII. 163.
— u. L. Oslan, Acetessigester. *R.* XXXIII. 369.
— V., Krystallsysteme. *R.* XXXIV. 637.
Gordan, P., u. W. Alexejeff, Übereinstimmung der Formeln der Chemie und der Invariantentheorie. XXXV. 610.
Gordin, H. M., Alkalimetrische Methode. *R.* XXXIII. 126.
Gotthelf, A. H., siehe L. R. Morgan.
Göttig, Chr., Absorption des Phosphorwasserstoffs durch Chloralkalien. *R.* XXXII. 661.
Green, J. Reynolds, The Soluble Ferments and Fermentation. *R.* XXXII. 422.
Gregor, J. G. Mac, Bestimmung der Dissociation von zusammengesetzten Lösungen. XXXIII. 529.
Griesbach, H., Physikalisch-chemische Propädeutik. II. 3. *R.* XXXV. 509.

Grimaux, R., et Ch. Gerhardt, Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance. *R.* XXXV. 510.
Groll, F., siehe H. Verwer.
Grüneisen, E., Metallisches Wärmeleitvermögen, Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit. *R.* XXXV. 497.
Grützmacher, F., Thermometrische Korrektionen. *R.* XXXII. 401.
Guinchard, J., Farbige Salze aus Violursäure. *R.* XXXII. 659.
Guldberg, C. M., Volum der Molekel. XXXII. 116.
Günther, O., siehe F. Foerster.
Gurwitsch, L., Quecksilbervoltameter. *R.* XXXIII. 374.
Gutton, C., Dielektrizitätskonstante und die Dispersion des Eisens für elektromagnetische Strahlung. *R.* XXXV. 109.
Guye, Ph.-A., u. F. Aston, Drehungsvermögen der aktiven Valeriansäure. *R.* 104.
Gwosdarjew, N., siehe N. Kurnakow.

Haber, F. Autoxydation. (I. Mitteilung). XXXIV. 513; XXXV. 608.
— Elektrolytische Darstellung von Phenyl-β-hydroxylamin. *R.* XXXIII. 373.
— Elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten. XXXII. 193.
— u. F. Bran, Autoxydation. II. XXXV. 81.
— u. C. Schmidt, Elektrische Reduktion des Nitrobenzols. XXXII. 271.
Haën, de E., Radioaktive Substanz. *R.* XXXII. 403.
Haga, H., u. C. H. Wind, Diffraktion der Röntgenstrahlen. *R.* XXXV. 504.
Hagemann, G. A., Über Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente. *R.* XXXV. 124.
Hagenbach, A., siehe A. Bing.
Haller, A., u. P. Th. Muller, Molekularrefraktion und das Drehungsvermögen einiger Alkoylkampfer. *R.* XXXIII. 511.
— u. P. Th. Muller, Molekularvolumina einiger Kampferderivate. *R.* XXXV. 100.
Hallopeau, siehe M. Delépine.
Hallwachs, H., Doppeltrogrefraktometer. *R.* XXXII. 162.
Hantzsch, A., Charakteristik v. schwachen Säuren und von Pseudosäuren. *R.* XXXII. 127.
— Hydroxylamin. *R.* XXXII. 653.
— Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen *R.* XXXII. 165.
— Normale Diazoverbindungen als Pseudodiazoniumverbindungen *R.* XXXIII. 246.
Hantzsch, A., Verhalten der Halogensauerstoffsäuren dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber. *R.* XXXII. 653.
— u. M. Kalb, Pseudoammoniumbasen. *R.* XXXIII. 245.
— u. G. Osswald, Cyanoform. *R.* XXXII. 649.
— u. A. Rinckenberger, Nitroform. *R.* XXXII. 649.
— u. M. Schumann, Diazotierungsprozess. *R.* XXXII. 658.
— M. Schumann u. A. Engler, Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine. *R.* XXXII. 658.
— u. A. Veit, Isonitrokörper. *R.* XXXII. 647.
— siehe R. C. Farmer.
Hardin, W. L., Verflüssigung der Gase. *R.* XXXV. 119.
Hardy, W. B., Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrosolen. XXXIII. 385.
— Mechanismus der Erstarrung in umkehrbaren Kolloidsystemen. XXXIII. 326.
Harnak, E., Tropfengewichte. *R.* XXXII. 185.
Hauser, O., siehe L. Vanino.
Heimrod, G. W., und E. Collins, siehe Th. W. Richards.
Hemmelmayr, J. von, u. K. Brunner, Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. *R.* XXXV. 117.
Hempel, W., Absorption des Stickstoffs. *R.* XXXIV. 507.
— Gasanalytische Methoden. *R.* XXXII. 416.
Hemptinne, A. de, Beeinflusst der Magnetismus chemische Reaktionen? XXXIV. 669.
— Vitesses de Réaction. XXXI. 35.
Hemsalech, G. A., Bandenspektrum des Aluminiums. *R.* XXXV. 487.
— Spektra oscillierender Entladungen. *R.* XXXIII. 364.
Henry, L., Alternieren der Flüchtigkeit in der Reihe der Chloride der normalen Fettsäuren. *R.* XXXII. 165.
Heraeus, W. C., Widerstand. *R.* XXXIII. 378.
Hertz, W., Molekulargrösse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. *R.* XXXII. 422.
Herz, W., Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganohydroxyd und Ammoniumsalzen. *R.* XXXIV. 634.
— Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats. *R.* XXXIV. 504.
— siehe R. Abegg.
Hewitt, J. Th., Konstitution und Fluorescenz. XXXIV. 1.

Heydweiller, A., Die Entwickelung der Physik im 19. Jahrhundert. *R.* XXXV. 384.
Hirsch, R. von, Dichtebestimmungen von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten. *R.* XXXII. 632.
— Störungen am kritischen Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen. *R.* XXXIV. 127.
Hissink, D. J., Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat. Natriumnitrat mit Silbernitrat. XXXII. 537.
Hittorf, W., Passivität der Metalle. XXXIV. 385.
Hjelt, G., Aus Jac. Berzelius' und Gustav Magnus' Briefwechsel in den Jahren 1828–1847. *R.* XXXV. 123.
Höber, R., Bedeutung der Theorie der Lösungen für Physiologie und Medizin. *R.* XXXII. 187.
Hoff, J. H. van't, Bestimmung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei Darstellung von gesättigten Lösungen. *R.* XXXIII. 379.
— Entwickelung der exakten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert. *R.* XXXV. 507.
— Leçons de chimie physique. *R.* XXXII. 425; *R.* XXXV. 512.
— Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. *R.* XXXV. 128.
— u. Wolf Müller, Umwandlung des Kaliumracemats. *R.* XXXII. 651.
Hoffmann, D., siehe H. Ebert.
Hofmann, K. A., siehe V. Kohlschütter.
Holborn, L., u. A. Day, Luftthermometer bei hohen Temperaturen. *R.* XXXV. 490.
Holleman, A. F., Freiwillige Zersetzung von Thioschwefelsäure. XXXIII. 500.
— Nitrierung der Benzoësäure und ihres Methyl- und Äthylesters. XXXI. 79.
— Lehrbuch der anorganischen Chemie. *R.* XXXIV. 382.
— Studien über die Nitrobenzoësäuren. *R.* XXXV. 501.
Hopfner, V., Elektromotorische Wirkung des Kohlenoxydgases. *R.* XXXII. 173; XXXIV. 507.
Hosking, R., Zähigkeit von Lösungen. *R.* XXXIII. 760.
Hübl, Frh. A. v., Geschwindigkeit der Entwickelung. *R.* XXXIII. 248.
Hulett, G. A., Destillation von Amalgamen. Reinigung des Quecksilbers. XXXIII. 611.
— Kalibrierung einer Glasröhre. Kompressibilitätskoëffizienten. XXXIII. 237.
Hurter, F., u. V. Driffield, Latentes Bild und seine Entwickelung. *R.* XXXIII. 250.

Jackson, H., siehe H. J. H. Fenton.
Jacobson, P., u. R. Stelzner, Benennung und Registrierung organischer Verbindungen. *R.* XXXII. 166.
Jäger, G., Einfluss des Molekularvolumens auf die innere Reibung der Gase. *R.* XXXII. 177.
— Grösse der Molekel. *R.* XXXII. 177.
— W., u. St. Lindeck, Westonsches Kadmiumelement. XXXV. 98.
Jahn, H., Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte. I. XXXIII. 545. XXXV. 1.
Jahnke, E., siehe O. Lummer.
Jaubert, Thomas, Encyclopédie des Aide-Mémoire. *R.* XXXV. 508.
Ikeda, K., Ableitung des van't Hoffschen Gesetzes vom osmotischen Drucke. XXXIII. 280.
— Ableitung der Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für Dissociationsgemische. XXXIII. 287.
Imbert, H., Kakodylsäure. *R.* XXXIII. 512.
Immerwahr, Cl., siehe R. Abegg.
Job, Gasometrischer Apparat. *R.* XXXV. 488.
Jones, Harry C., Elektrolytic Dissociation of Certain Salts in Methyl and Ethyl Alcohols. XXXI. 114.
— Theory of Elektrolytic Dissociation. *R.* XXXIV. 381.
— L. Cl., Volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure. *R.* XXXIV. 505.
Jorissen, W. P., u. L. Th. Reicher, Einfluss von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen. XXXI. 142.
Jouniaux, Einwirkung trockener Chlorwasserstoffsäure auf Silber. *R.* XXXIII. 510.
Itzig, H., siehe A. Rosenheim.

Kahlbaum, G. W. A., Friedrich Wöhler. *R.* XXXV. 119.
— u. F. V. Darbishire, Letters of Faraday and Schönbein. *R.* XXXII. 425.
— u. Ed. Schär, Christian Friedrich Schönbein. *R.* XXXII. 425.
— u. Ed. Thon, Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein. *R.* XXXII. 425.
Kahlenberg, L., D. J. Davis u. R. E. Fowler, Inversion des Zuckers durch Salze. *R.* XXXII. 168.
Kalb, M., siehe A. Hantzsch.

Kanonnikow, J., Wahre Dichte chemischer Verbindungen. *R.* XXXV. 373.
Kattein, A., siehe H. Rodewald.
Katzer, F., Rote Farbe von Schichtgesteinen. *R.* XXXIV. 638.
Kaufmann, W., Zerstreuung der Kathodenstrahlen. *R.* XXXII. 407.
Kayser, H., Handbuch der Spektroskopie. I. R. XXXV. 508.
Kenrick, Frank B., siehe W. Lash Miller.
Kenzie, Alex. Mc., siehe W. Marckwald.
Kerntler, F., Unität des absoluten Masssystems. *R.* XXXII. 424.
Kipping, J. S., u. W. J. Pope, Erkennung von Racemkörpern. *R.* XXXIII. 122.
— — Racemische Verbindungen. *R.* XXXV. 377.
— — Racemische Flüssigkeiten. *R.* XXXV. 383.
Kissel, H., siehe H. Levy.
Kistiakowsky, Wl., Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffperoxyds. XXXV. 431.
Klein, F., Neueinrichtungen für Elektrotechnik und allgemeine technische Physik an der Universität Göttingen. *R.* XXXV. 505.
— u. E. Riecke, Über angewandte Physik und Mathematik in ihrer Bedeutung für den Unterricht an höheren Schulen. *R.* XXXV. 505.
Klemencic, J., Innerer Widerstand des des Westonelementes. *R.* XXXV. 488.
Klien, R., siehe C. Schrall.
Klimenko, B., siehe S. Tanatar.
Knorr, L., Tautomerie. *R.* XXXII. 181.
Knorre, G. v., u. K. Arndt, Gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds. *R.* XXXIII. 121.
Knoevenagel, E., Zwei Formen des β-Animocrotonsäureesters. *R.* XXXII. 651.
Kohlrausch, F., Durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn. XXXIII. 257.
— Kleiner Leitfaden der praktischen Physik. *R.* XXXII. 430.
— Modell zur Ionenbewegung. XXXIV. 559.
Kohlschütter, V., u. K. A. Hofmann, Unorganische Hydroxylaminverbindungen. *R.* XXXIII. 382.
Koelichen, K., Chemische Dynamik der Acetonkondensation. XXXIII. 129.
Königsberger, J., Magnetische Suszeptibilität. *R.* XXXIII. 636.
Konowalow, D., Verhalten von Ammoniak zu einigen Salzen in wässeriger Lösung. *R.* XXXV. 375; *R.* XXXV. 376.
Koppe's, K., Anfangsgründe der Physik. *R.* XXXV. 509.
Köppe, H., Physikalische Chemie in der Medizin. *R.* XXXIV. 762.
Kösters, W., Elektrische Ladung elektrolytisch frisch hergestellter Gase. *R.* XXXII. 631.
Kraft, F., Kolloidale Salze als Membranbildner beim Färbeprozess. *R.* XXXII. 657.
— Krystallisationsbedingungen kolloidaler Salzlösungen. *R.* XXXII. 657.
— Sieden wässeriger kolloidaler Salzlösungen. *R.* XXXII. 656.
— Vakuumdestillation. *R.* XXXII. 658.
Kraus, C. A., siehe E. C. Franklin.
Krügel, E., siehe A. Ladenburg.
Krüger, F., Elektrischer Lösungsdruck. XXXV. 18.
Kurnakow, N., Äthylendiaminverbindungen des Nickels und Palladiums. R. XXXV. 374.
— Chemische Verbindungen der Metalle untereinander. *R.* XXXV. 375.
— u. N. Gwosdarjew, Äthylendiaminverbindungen des Palladiums. *R.* XXXV. 374.
Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. *R.* XXXV. 122.
— u. A. Thiel, Neues Hydrat und Löslichkeitsverhältnisse des Kaliumferrosulfats. *R.* XXXIV. 632.
— — Schmelzen des Natriumthiosulfats. *R.* XXXIV. 635.

L., B. L., The Doctrine of Energy. *R.* XXXII. 421.
Laar, J. J. van, Association der Flüssigkeitsmoleküle. XXXI. 1.
— Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Elektrolyten. XXXV. 11.
— J. D. van der Waals, Ein Lebensabriss. *R.* XXXV. 126.
Ladenburg, A., Dichte und Molekulargewicht des Ozons. *R.* XXXII. 645.
— Entwickelung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. *R.* XXXV. 116.
— Erkennung von Racemkörpern. *R.* XXXII. 661.
— u. G. Doctor, Umwandlungstemperatur des neutralen traubensauren Strychnins. *R.* XXXII. 644
— u. E. Krügel, Messung tiefer Temperaturen. *R.* XXXII. 660.
— — Spezifische Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer flüssiger Gase. *R.* XXXII. 655.
Lagergreen, S., Adsorption. *R.* XXXII. 174.
— Benetzungswärme. *R.* XXXII. 173.
Lang, R., Magnetische Kraft der Atome. *R.* XXXV. 491.

Lang, R., u. A. Rigaut, Dissociation des Kadmiumhexaammoniakchlorids. *R.* XXXIII. 365.
Larsen, A., Elektrische Leitungsfähigkeit schwacher Amalgame. Löslichkeit von Metallen in Quecksilber. *R.* XXXIII. 636.
Lassar-Cohn, Berechnung der Atomgewichte. *R.* XXXV. 123.
— Einführung in die Chemie. *R.* XXXII. 664.
Lauenstein, O., siehe R. F. Weinland.
Lebeau, P., siehe H. Moissan.
— siehe Berthelot.
Leduc, A., Molekularvolumina. *R.* XXXII. 637.
Lee, N. J. van der, Einfluss des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt. XXXIII. 622.
Lees, Ch. H., Thermische Leitfähigkeit von Mischungen. *R.* XXXIII. 760.
Lehfeldt, R. A., Elektrolytischer Lösungsdruck. XXXII. 360; XXXV. 369.
— Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck. XXXV. 257.
— Graphische Behandlung experimenteller Kurven. XXXV. 96.
— A Text-Book of Physikal Chemistry. *R.* XXXII. 420.
Lehmann, O., Absolutes Masssystem. *R.* XXXII. 184.
Leick, W. Magnetische Kraftlinienbilder. *R.* XXXII. 173.
Leidié, E., Rhodicyanide. *R.* XXXIV. 640.
Lemoine, G., Umwandlung von Styrol in Metastyrol unter dem Einfluss des Lichts. *R.* XXXIII. 508.
— Wirkung von Magnesium auf seine Salzlösungen. *R.* XXXIII. 365.
Lenard, P., Elektrizitätszerstreuung in ultraviolett durchstrahlter Luft. *R.* XXXV. 637.
— Wirkungen des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper. *R.* XXXIV. 125.
Lepeschkin, N., Linksdrehung der Rechtsweinsäure. *R.* XXXII. 654.
Leroy, E., Meconin, Opiansäure, Hemipinsäure. *R.* XXXV. 102.
— Opiumalkaloide. *R.* XXXIII. 364.
Lewes, Vivian B., Acetylene. *R.* XXXIV. 761.
Lewis, G. N., Allgemeine Gleichung für die freie Energie. Physiko-chemisches Gleichgewicht. XXXII. 364.
— Neue Auffassung vom thermischen Drucke und eine Theorie der Lösungen. XXXV. 343.
Lewis, P., Einfluss kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spektrum. *R.* XXXII. 632; II. *R.* XXXV. 487.
— Fluorescenz und Nachleuchten bei der elektrischen Entladung in Stickstoff. *R.* XXXV. 487.
Ley, H., u. H. Kissel, Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. *R.* XXXII. 654.
Lidbury, F. A., siehe D. L. Chapman.
Lidow, A., Löslichkeit von Kupfer in alkalischer Gelatinelösung. *R.* XXXV. 373.
Liebknecht, O., u. A. P. Wills, Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze der Eisengruppe. *R.* XXXIII. 636.
— siehe du H. Bois.
— siehe A. Rosenheim.
Liesegang, R. Ed., Photographische Chemie. *R.* XXXIII. 256.
— Photographische Physik. *R.* XXXIII. 256.
Linck, G., Allotrope Modifikationen des Phosphors und des Arsens, sowie des Einfachschwefeleisens. *R.* XXXII. 652.
Lindeck, St., siehe W. Jäger.
Lloyd, L. L., siehe J. J. Sudborough.
Löb, W., Elektrolytische Reduktionen. XXXIV. 641.
— Elektrosynthese gemischter Azokörper. *R.* XXXIII. 375.
— Leitfaden der praktischen Elektrochemie. *R.* XXXII. 424.
Lodge, O., Voltasche Kontaktkraft. *R.* XXXV. 492.
Loomis, E. H., Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten. XXXII. 578.
Lordkipanidze, S., siehe P. Melikoff.
Lorentz, H. A., Aberrationstheorie. *R.* XXXV. 504.
— Theorie der elektrischen und optischen Phänomene in bewegten Körpern. *R.* XXXV. 504.
Lorenz, R., Freie Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. *R.* XXXIV. 256.
Lottermoser, A., Kolloidale Metalle. *R.* XXXIV. 254.
Love, E. F. J., Joule-Thomsonscher thermischer Effekt. *R.* XXXII. 405.
Löwenherz, R., Zersetzung der organischen Halogenverbindungen. XXXII. 477.
Lowry, T. M., Dynamische Isomerie. *R.* XXXV. 377.
Lucas, Ad., Nitroaceton. *R.* XXXIII. 246.
Lumière, A. u. L., u. A. Seyewetz, Amine als Ersatzmittel für die Alkalien in alkalischen Entwicklern. *R.* XXXIII. 247.

Lumière, A. u. L., u. A. Seyewetz, Bildung von Salzen mit Entwicklerfähigkeit aus Aminen und Phenolen. *R.* XXXIII. 247.
Lummer, O., u. E. Jahnke, Spektralgleichung des schwarzen Körpers. *R.* XXXV. 500.
Lussana, S., Druck auf den elektrischen Widerstand der Metalle. *R.* XXXII. 414.
Luther, R., Die chemischen Vorgänge in der Photographie. *R.* XXXII. 427.
— u. D. R. Wilson, Elektromotorisches Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. XXXIV. 488.

Macé de Lépinay, J., u. A. Perot, siehe Ch. Fabry.
Magnanini, G., u. V. Zunino, Wärmeleitfähigkeit der roten Dämpfe. *R.* XXXV. 370.
Maillard, L., Wirkung der Ionen bei biologischen Erscheinungen. Giftigkeit des Kupfersulfats. *R.* XXXII. 162.
Malagoli, R., Wirkungsweise des Kohärers. *R.* XXXII. 416.
Marckwald, W., u. A. Mc. Kenzie, Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen. *R.* XXXII. 662.
Marek, W., Elektromotorische Kraft des Clark- und Weston-Elementes. *R.* XXXIV. 124.
Marie, C., Elektrolytische Bleibestimmung. *R.* XXXV. 108.
Martens, F. F., Saccharimeter. *R.* XXXIV. 128.
Marx, E., Potentialfall und Dissociation in Flammengasen. *R.* XXXV. 494.
— Hallsches Phänomen in Flammengasen. *R.* XXXV. 494.
Massoulier, P., Elektrolytische Leitfähigkeit und innere Reibung in Salzlösungen. *R.* XXXV. 104.
Mathias, E., Gesetze der übereinstimmenden Zustände. *R.* XXXII. 406.
Maurain, Ch., Vernarbung der Krystalle. *R.* XXXIV. 253.
Melikoff, P., u. S. Lordkipanidze, Fluorhyperborate. *R.* XXXIII. 368.
— u. P. Pissarschewsky, Salze der Pyroübervanadinsäure. *R.* XXXII. 641.
Menschutkin, N., Einfluss chemisch indifferenter Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten. XXXIV. 157.
Meyer, K., geb. Bierrum, Korrespondierende Zustände der Stoffe. XXXII. 1.
— St., Additivität der Atomwärmen. *R.* XXXV. 486.
— Atommagnetismus und Molekularmagnetismus. *R.* XXXIV. 127.
Meyer, St., Magnetische Eigenschaften der Elemente. *R.* XXXII. 186.
— Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen. *R.* XXXII. 409.
— Magnetisierungszahlen. *R.* XXXIV. 127.
Meyerhoffer, W., u. A. P. Saunders, Reziproke Salzpaare II. XXXI. 370.
Michaelis, A., u. M. Pitsch, Niedere Oxyde des Phosphors. *R.* XXXIII. 384.
— Verhalten des Phosphors gegen Alkali. *R.* XXXII. 180.
Mie, G., Beispiel zum Poyntingschen Theorem. XXXIV. 522.
Miller, W. Lahs, u. Frank B. Kenrick, Modell zur Ionenbewegung. XXXV. 440.
Milner, S. R., Lösungsdruck. *R.* XXXV. 491.
— u. A. P. Chattock, Thermische Leitfähigkeit von Wasser. *R.* XXXII. 405.
Minozzi, A., Abänderung des Sprengelschen Pyknometers. *R.* XXXII. 410.
— Affinität zwischen einigen Säuren und einigen Basen in Methylalkohol. *R.* XXXII. 411.
Moissan, H. M., Le Fluor et ses composés. *R.* XXXIV. 511.
— Ozon. *R.* XXXIII. 504.
— Volumzusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure. *R.* XXXV. 102.
— Wirkung des Fluorwasserstoffs und des Fluors auf das Glas. *R.* XXXIII. 509.
— u. P. Lebeau, Schwefelperfluorid. *R.* XXXV. 106.
— Thionylfluorid. *R.* XXXV. 111.
Möller, J., Auftreten von Carbylamin bei der Elektrolyse. *R.* XXXIII. 375.
Monnier, A., et E. Deprange, siehe L. Duparc.
Moore, T. S., Umkehrbarkeit Voltascher Zellen. *R.* XXXV. 492.
Morello, A., Stärke einiger Säuren in Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln. *R.* XXXV. 115.
Moreschini, R., Abkühlung überschmolzener Substanzen. *R.* XXXV. 116.
Morgan, L. R., Trennung von Baryum, Calcium und Strontium. *R.* XXXII. 172.
— u. A. H. Gotthelf, Nickelsulfid. *R.* XXXII. 171.
Moritz, B., Elektrolyse durch semipermeable Membranen. XXXIII. 513.
Morris-Airey, H., Elektrolytische Leitung in Geissler-Röhren. *R.* XXXIV. 124.
Mugdan, M., Bleiakkumulator. *R.* XXXIII. 381.
Muller, J. A., Karbonylferrocyanwasserstoffsäure. *R.* XXXIII. 511.

Muller, P. Th., siehe A. Haller.
Mülfarth, P., Adsorption von Gasen an Glaspulver. *R.* XXXV. 638.
Müller, E., Elektrolytische Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien. *R.* XXXIII. 375.
— Wolf, Änderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat. XXXI. 354.
— — siehe J. H. van't Hoff.
— von Berneck, R., siehe G. Bredig.
Münch, P., Lehrbuch der Physik. *R.* XXXV. 119.
Muthmann, W., u. L. Stützel, Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der Ceritmetalle. *R.* XXXIII. 370.
— Spektralanalyse von Neodym und Praseodym. *R.* XXXIII. 123.

Naccari, A., Widerstand und Ladungsrückstand in flüssigen Dielektricis. *R.* XXXV. 371.
Nasini, R., F. Anderlini u. R. Salvadori, Ultrarotes Argonspektrum. *R.* XXXV. 114.
Naumann, A., Reaktionen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. *R.* XXXII. 185.
Nencki, M., Synthesen mittels Eisenchlorid. *R.* XXXIII. 123.
Nernst, W., Elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen. *R.* XXXIII. 377.
— Theoretische Chemie. *R.* XXXV. 125.
— u. E. Bose, Osmotische Theorie. *R.* XXXIII. 373.
Neuburger, M., Anschauungen über den Mechanismus der spezifischen Ernährung. *R.* XXXV. 125.
Nickel, E., Graphische Darstellungen. *R.* XXXII. 186.
Norden, K., Vorgang an der Aluminiumanode. *R.* XXXIII. 379.
Noyes, A. A., Die genaue Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck. XXXV. 707.

Obach, Dr. E., Die Guttapercha. *R.* XXXII. 419.
Oechsner de Coninck, Allotropie des Benzophenons. *R.* XXXIV. 639.
Oddo, G., u. E. Serra, Molekulargewicht einiger Elemente. *R.* XXXV. 112.
— — Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride. *R.* XXXV. 112.
Onnes, H. Kamerlingh, Normalgasometer. *R.* XXXV. 505.
Oppenheimer, C., Die Fermente und ihre Wirkungen. *R.* XXXIV. 509.
Osaka, Y., Birotation der *d*-Glukose. XXXV. 661.
Oslan, L., siehe H. Goldschmidt.
Osswald, G., siehe A. Hantzsch.
Ostwald, W., Absolute Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden. XXXV. 333.
— Jacobus Henricus van't Hoff. XXXI. V.
— Oxydationen mittels freien Sauerstoffs. XXXIV. 248.
— Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. Erste Mitteilung. XXXV. 33; zweite Mitteilung. XXXV. 204.
— Vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds. Oberflächenspannung fester Körper. XXXIV. 495.
Oettingen, H. von, Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren. XXXIII. 1.
Overton, E., Osmotische Eigenschaften der Zelle. *R.* XXXII. 166.

Pacher, G., Innere Reibung des Wassers in der Nähe von 4°. *R.* XXXV. 372.
Panaotovic, J. P., Chemisches Hilfsbuch. Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfaktor und massanalytische Konstanten. *R.* XXXV. 122.
Pauli, W., Physikalisch-chemische Methoden und Probleme in der Medizin. *R.* XXXII. 426.
Paweck, H., Zwei elektrolytische Zinkbestimmungen. *R.* XXXIII. 373.
Peachy, St. J., siehe W. J. Pope.
Péchard, E., Verbindungen der Metalljodide mit Schwefligsäureanhydrid. *R.* XXXV. 110.
Pélabon, H., Einwirkung von Wasserstoff auf Antimonsulfid. *R.* XXXV. 106.
— Gleichgewicht eines Systems, in dem vier gasförmige Stoffe anwesend sind. *R.* XXXV. 103.
Perman, E. P., u. G. A. S. Atkinson, Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen. XXXIII. 215; XXXIII. 577.
Perot, A., siehe Ch. Fabry.
— u. J. Macé de Lépinay, siehe Ch. Fabry.
Perreau, Einfluss der X-Strahlen auf den elektrischen Widerstand des Selens. *R.* XXXIII. 510.
Peterkin, J. D., siehe H. B. Dixon.
Peters, F., Entfärbung zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch Ozon. *R.* XXXIII. 374.
Petersen, J., Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren. I. XXXIII. 99; II. XXXIII. 295; III. XXXIII. 698.

Pfannhauser, W., Elektroplatierung, Galvanoplastik und Metallpolierung. *R.* XXXIV. 383.
Piccini, A., Periodisches System. *R.* XXXII. 650; *R.* XXXII. 410.
Pissarschewsky L., siehe P. Melikow.
Pitsch, M., siehe A. Michaelis.
Ponsot, A., Anwendung von Kryohydraten. *R.* XXXIII. 360.
— Begrenzte chemische Reaktion in homogenen Systemen, Modulgesetze. *R.* XXXV. 105.
— Chemische Reaktionen, die in einer Lösung verlaufen. *R.* XXXV. 105.
Pope, W. J., Polymorphismus. *R.* XXXV. 380.
— siehe J. S. Kipping.
— u. St. J. Peachy, Neue partiell racemische Verbindung. *R.* XXXIV. 636.
— — Racemische Flüssigkeiten. *R.* XXXV. 382.
Pottevin, H., Molekulares Drehungsvermögen gelöster Körper. *R.* XXXII. 404.
Pouget, Metallsulfantimonite. *R* XXXIII. 360.
Precht, J., Chemische Wirkung des roten Lichtes. *R* XXXIII. 255.
— Photographische Wirkung der Röntgenstrahlen. *R.* XXXIII. 254.
— Photographisches Analogon zum Phänomen von Purkinje. *R.* XXXIII. 254.
— Ziffermässige Bestimmung photographischer Schwärzungen. *R.* XXXIII. 252.
Pulfrich, C., Refraktometer mit veränderlichem brechenden Winkel. *R.* XXXII. 636.
Puschl, C., Strahlung, Temperatur und spezifische Wärme. *R.* XXXII. 179.

Quincke, G., Dicke der Übergangsschichten. Wirkungsweite der Molekularkräfte. *R.* XXXV. 486.

Raff, R., Verstärkung von Platinbildern mit Gallussäure. *R.* XXXIII. 250.
Ramberg, L., Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure und α-Phenylsulfonpropionsäure. XXXIV. 561.
Ramsay, W., u. M. W. Travers, Argon und seine Begleiter. *R.* XXXV. 634.
Rapp, R., siehe E. Buchner.
Raschig, F., Hydroxylamin. *R.* XXXII 646.
Rayleigh, L., Durchgang von Argon durch dünne Kautschukhäutchen. *R.* XXXIV. 124.
— Gesetz der vollkommenen Strahlung. *R.* XXXV. 494.
Recoura, A., Chromiacetat. *R.* XXXIII. 361.
Reicher, L. Th., siehe W. P. Jorissen.
Reinders, W., Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid. XXXII. 494.
Reinganum, M., Verhältnis von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle. *R.* XXXV. 484.
Riban, J., Gasometer. *R.* XXXV. 488.
Richards, Th. W., Aichung von Gewichten. XXXIII. 605.
— u. G. P. Baxter, Atomgewicht von Kobalt. II. *R.* XXXII. 168.
— u. A. S. Cushmann, Atomgewicht von Nickel. *R.* XXXII. 169.
— u. H. B. Faber, Löslichkeit des Silberbromids und des Silberchlorids in Lösungen von Natriumthiosulfat. *R.* XXXII. 169.
—, E. Collins u. G. W. Heimrod, Elektrochemisches Äquivalent des Kupfers und des Silbers. XXXII. 321.
Riecke, E., Verhältnis der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektrizität. *R.* XXXV. 489.
— siehe F. Klein.
Rigaut, A., siehe W. R. Lang.
Rimbach, E., Spaltungen der Mandelsäure. *R.* XXXIII. 122.
Rinckenberger, A., siehe A. Hantzsch.
Rinne, F., Krystallwasser. *R.* XXXII. 170.
Rivals, siehe M. Delépine.
Rodewald, H., Quellungs- und Benetzungserscheinungen. XXXIII. 593.
— u. A. Kattein, Natürliche und künstliche Stärkekörner. XXXIII. 579.
— Spezifische Wärme der Weizenstärke. XXXIII. 540.
Rohde, A., Elektrolytische Reduktion des m-Nitrotoluols. *R.* XXXIII. 374.
Roozeboom, R. W. H., Die Bedeutung der Phasenlehre. *R.* XXXV. 509.
— Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre. XXXIV. 437.
— Erkennung von Racemkörpern. *R.* XXXIII. 121.
Rose-Innes, J., Theorie des Gasthermometers. *R.* XXXV. 639.
— u. Sydney Young, Thermische Eigenschaften von normalem Pentan. Teil II. *R.* XXXII. 406.
Rosenheim, A., Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. *R.* XXXIV. 505; *R.* XXXIV. 632.
— u. H. Itzig, Komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen. *R.* XXXIII. 370.
— u. O. Liebknecht, Jodsäure und Überjodsäure. *R.* XXXIII. 383.

Rosenheim, A., u. E. A. Sasserath, Osmium. *R.* XXXIV. 633.
Rothmund, V., Änderung der Löslichkeit durch Salze. XXXIII. 401.
— Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht. XXXI. 69.
Runge, C., Spektrum des Radiums. *R.* XXXV. 490.
Rupe, H., Chemie der natürlichen Farbstoffe. *R.* XXXV. 124.
Ruppel, W. G., Proteïne. *R.* XXXV. 120.
Rutherford, E., Radioaktivität durch die Wirkung von Thoriumverbindungen. *R.* XXXIV. 126.
— Ein von Thoriumverbindungen ausgestrahlter radioaktiver Stoff. *R.* XXXIV. 126.
Rydberg, J. R., Härte der einfachen Körper. XXXIII. 353.

Sabanejew, A., Anorganische Hydrazinsalze. Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure. *R.* XXXII. 640.
— Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze. *R.* XXXII. 642.
Sabatier, P., Silberkupfersalze. *R.* XXXIII. 363.
Sachs, W., Die Kohlenoxydvergiftung. *R.* XXXIV. 508.
Sack, J., Monistische Gottes- und Weltanschauung. *R.* XXXII. 663.
Sagrebin, W., Geschwindigkeitskonstanten der Bildung einfacher Äther. *R.* XXXII. 640; XXXIV. 149.
Salvadori, R., Konzentrationsketten. Kupfer-Zinkketten mit organischen Lösungsmitteln. *R.* XXXII. 412.
— u. F. Anderlini, siehe R. Nasini.
Sand, H. J. S., Konzentration an den Elektroden in einer Lösung. XXXV. 641.
Sarghel, J., Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien. *R.* XXXIII. 380.
Sasserath, E. A., siehe A. Rosenheim.
Saunders, A. P., siehe W. Meyerhoffer.
Schall, C., u. R. Klien, Nitrobenzolbildung aus o-Nitrobenzoësäure durch den Strom. *R.* XXXIII. 374.
Schär, Ed., siehe G. W. A. Kahlbaum.
Schaum, K., Erwiderung an Herrn Ernst Cohen. XXXII. 150.
— Hylotrop-isomere Körperformen. *R.* XXXIII. 382.
Scheel, K., siehe R. Börnstein.
Scheiner, J., Strahlung und Temperatur der Sonne. *R.* XXXII. 418.
Schenck, R., Erwiderung an Herrn Bakhuis Roozeboom. XXXII. 564.
Schenck, R., Umwandlungspunkt monotrop-dimorpher Körper. XXXIII. 445.
Scheye, A., Erwiderung auf die „Antwort" des Herrn Wedell-Wedellsborg. XXXII. 145.
Schilling, R. von, u. D. Vorländer, Leitfähigkeit der Hydroresorcine und δ-Ketonsäure. *R.* XXXIII. 502.
— siehe D. Vorländer.
Schirmeisen, K., Periodisches System der chemischen Elemente. XXXIII. 223.
Schmauss, A., Anomale elektromagnetische Rotationsdispersion. *R.* XXXV. 486.
Schmidt, E., Magnetische Untersuchung des Eisens. *R.* XXXII. 418.
— G. C., Polarisierte Fluorescenz. *R.* XXXII. 401.
— J., Über Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese der wichtigsten Pflanzenalkaloide. *R.* XXXV. 121.
Schmidt, C., siehe F. Haber.
Schneider, M., Leitfaden der organischen Chemie. II. Teil. *R.* XXXV. 122.
— R., Wismutoxydul und das Wismutsulfür. *R.* XXXIV. 254.
Scholtz, M., Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. *R.* XXXII. 429.
Schönbein, Christian Friedrich. *R.* XXXII. 425.
Schönrock, O., Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur. XXXIV. 87.
Schreinemakers, F. A. H., Dampfdrucke binärer und ternärer Gemische. XXXV. 459.
— Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Aceton. XXXIII. 78.
— Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und d-Weinsäure oder Traubensäure. XXXIII. 74.
Schultze, H. S., Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink. *R.* XXXII. 173; *R.* XXXIV. 506.
— Leitvermögen des geschmolzenen Chlorzinks. XXXII. 175; *R.* XXXIV 506.
Schultze-Tigges, A., Philosophische Propädeutik auf naturwissenschaftlicher Grundlage. *R.* XXXV. 512.
Schumann, M., siehe A. Hantzsch.
— u. A. Engler, siehe A. Hantzsch.
Seitz, E., siehe Fr. Bullnheimer.
Serra, E., siehe G. Oddo.
Seyewetz, A., siehe A. u. L. Lumière.
Siertsema, L. H., Magnetische Drehung der Polarisationsebene in Sauerstoff. *R.* XXXV. 504.
Sieverts, A., Elektrolytische Herstellung von Hypochloriten. *R.* XXXIII. 381.

Simon, H. Th., Flüssigkeitsunterbrecher. *R.* XXXII. 189.
— Schnelle Funkenentladungen. *R.* XXXII. 163.
— Wehneltscher Unterbrecher. *R.* XXXII. 164.
Skraup, Zd. H., Umlagerungen: Umwandlungen des Cinchonins in α-Isocinchonin. *R.* XXXII. 183.
Slotte, K. F., Elastizität der Metalle. *R.* XXXII. 171.
— Kinetische Theorie der festen Körper. *R.* XXXII. 171.
Smith, S. W. J., Natur der elektrokapillaren Phänomene. XXXII. 433.
Smithells, A., H. M. Dawson u. H. A. Wilson, Elektrische Leitfähigkeit von heissen Salzdämpfen. XXXII. 303.
Smits, A., Manostat. *R.* XXXIII. 39.
Spadavecchia, Einfluss des Magnetismus auf die thermoelektrische Eigenschaft des Wismuts. *R.* XXXII. 413.
Sperber, J., Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie. *R.* XXXII. 429.
Speyers, C. L., Molekulargewicht der Flüssigkeiten. *R.* XXXII. 178.
Spiers, F. S., Kontaktelektrizität. *R.* XXXIV. 126.
Spring, W., Blaue Farbe des Wassers. *R.* XXXII. 171.
— Eisenhaltige Farbstoffe sedimentärer Erdboden. *R.* XXXIV. 638.
— Farblosigkeit natürlicher Gewässer. *R.* XXXIV. 639.
— Optisch leere Flüssigkeiten. *R.* XXXV. 502.
— Zerstreuung des Lichtes in Lösungen. *R.* XXXV. 502.
Stadt, E. van de, Over de Oplosbaarheid der organische Zuuranhydriden. XXXI. 250.
Stark, J., Koagulation kolloidaler Lösungen. *R.* XXXII. 410.
Stavenhagen, A., Herstellung von Molybdän und Uran mit Hilfe flüssiger Luft. *R.* XXXIII. 127.
— Wolfram. *R.* XXXII. 656; *R.* XXXIII. 126.
Stefanini, A., siehe A. Battelli.
Stelzner, R., siehe P. Jacobson.
Sterry, J., Beide latente Bilder. *R.* XXXIII. 251.
Stock, A., Aluminiumbestimmung. *R.* XXXV. 100.
Stöckl, K., u. L. Vanino, Kolloidale Metalllösungen. XXXIV. 378.
Stokes, H. N., Metaphosphimsäuren. *R.* XXXIV. 254.
Stortenbeker, W., Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen. XXXIV. 108.
Streintz, F., Elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. *R.* XXXV. 496.
Stützel, L., siehe W. Muthmann.
Sudborough, J. J., u. L. L. Lloyd, Esterifikationskonstanten von substituierten Essigsäuren. *R.* XXXV. 380.
Šulc, O., Katalytische Wirkung einiger Metalle. XXXIII 47.
— Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine. XXXII. 625.
Sundorph, Th., Veränderung des Leitungsvermögens in Bleisuperoxyd. *R.* XXXII. 631.

Tafel, J., Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen. XXXIV. 187.
— siehe G. Fenner.
Tammann, G., Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom Druck. *R.* XXXII. 636.
— Adiabatische Zustandsänderungen eines Systems, bestehend aus einem Krystall und seiner Schmelze. *R.* XXXIII. 639.
— Grenzen des festen Zustandes III. *R.* XXXII. 190; IV. *R.* XXXV. 484; *R.* XXXV. 499.
Tanatar, Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure. *R.* XXXII. 655.
— Hydroxylamin. *R.* XXXII. 643. 653.
— Perkarbonate. *R.* XXXII. 656.
— Verbrennung der Gase. XXXV. 340.
— u. B. Klimenko, Salzbildung in alkoholischer Lösung. XXXV. 94.
Targetti, G., Erzeugung von Ozon auf elektrolytischem Wege. *R.* XXXV. 372.
Tayler, J. B., Bildungswärme von Legierungen. *R.* XXXV. 493.
Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. *R.* XXXII. 404; *R.* XXXV. 487.
Thiel, A., siehe F. W. Küster.
Thomsen, J., Zersetzbarkeit der unterchlorigen Säure. *R.* XXXIV. 254.
Thomson, J. J., Elektrolytische Fortführung der Elektrizität durch Gase. *R.* XXXV. 72.
— Entstehung der Ionen bei der Entladung in Gasen *R.* XXXIV. 253.
— Entladung der Elektrizität durch Gase. *R.* XXXV. 125.
Thon, Ed., siehe G. W. A. Kahlbaum.
Tołłoczko, St., siehe L. Bruner
Tommasina, Th., Elektrischer Transport gewisser Metalle in destilliertem Wasser. *R.* XXXV. 101.

Tommasina, Th., Fluorescenz des Aluminiums und Magnesiums. *R.* XXXIII. 511.
— Koharer. *R.* XXXII. 416.
Touren, Ch., Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion. *R.* XXXV. 107; *R.* XXXV. 108.
Tower, O. F., Potentialdifferenzen mit Mangansuperoxydelektroden. XXXII. 566.
Traube, M., Gesammelte Abhandlungen. *R.* XXXV. 126.
Travers, M. W., siehe W. Ramsay.
Treubert, F., siehe L. Vanino.
Trillat, A., Umwandlung des photographischen Bildes. *R.* XXXV. 100.
Tschirner, Fred., siehe Eug. Bamberger.
Tsuruta, K., Spezifische Wärme von gesättigtem Ätherdampf. *R.* XXXII. 637.
Tumlirz, O., Charakteristische Gleichung des Wasserdampfes. *R.* XXXV. 370.
— Verdünnungswärmen von Lösungen. *R.* XXXII. 187.
Türin, Vl. v., Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern. *R.* XXXIV. 403.
Turner, B. B., Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten. XXXV. 385.
Tutton, A. E., Kompensationsinterferenzdilatometer. *R.* XXXIV. 637.

Uhlenhuth, Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin. *R.* XXXIII. 382.

Valentin, E., siehe J. M. Eder.
Vanino, L., Darstellung von rauchender Salpetersäure. *R.* XXXII. 655.
— u. O Hauser, Trennung von Chlor und Jod. *R.* XXXIII. 370.
— u. F. Treubert, Wismutoxydul. *R.* XXXII. 653.
— siehe K. Stöckl.
Vaubel, W., Stereochemische Forschungen. *R.* XXXII. 662.
Veit, A., siehe A. Hantzsch.
Verschaffelt, J. E., Afwijking van de wet van Boyle bij mengsels van waterstof en koolzuur. XXXI. 97.
Verwer, H., u. F. Groll, Kohlenstoffgehalt elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens. *R.* XXXII. 651.
Vèzes, M., Verflüchtigung des Osmiums im Luft- und Sauerstoffstrome. *R.* XXXIV. 505.
Villard, P., Chemische Wirkung der X-Strahlen. *R.* XXXIII. 510.
Vincent, G., Dicke der Übergangsschichten. *R.* XXXIII. 760.
Viola, C., Homogenität und Ätzung. R. XXXIV. 637.
Voller, A. u. B. Walter, Wehneltscher elektrolytischer Unterbrecher. *R.* XXXII. 188.
Vorländer, D., u. R. v. Schilling, Molekulargewichtsbestimmungen von Natriummalonester und Natriumacetessigester. *R.* XXXII. 661.
— siehe R. v. Schilling.
Votocek, E., Verhalten der Hydrazine zu dem photographischen Lichtbilde. *R.* XXXIII. 247.
— u. E. Zenišek, Elektrolytische Modifikation der Methoden von Sandmeyer und Gattermann. *R.* XXXIII. 276.
Vriens, J. G. C., Adsorption. XXXI. 230.

Waage, Peter † XXXII. 192.
van der Waals, J. D., Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes *R.* XXXV. 507.
— Zustandsgleichung. *R.* XXXV. 504.
Wade, E. B. H., Volumänderungen durch Verdünnung wässeriger Lösungen. *R.* XXXV. 379.
Walden, P., Anorganisches, ionisierendes Lösungsmittel. *R.* XXXIII. 126.
— Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. *R.* XXXIII. 371; *R.* XXXIII. 372.
— Optische Drehung der Apfelsäure. *R.* XXXIII. 125.
— Spaltung racemischer Verbindungen. *R.* XXXIII. 124.
— Verhalten der *l*-Äpfelsäure beim Erhitzen. *R.* XXXIII. 124.
Walker, J., Dissociationskonstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze. XXXII. 137.
— Introduktion to Physical Chemistry. *R.* XXXII. 419.
Walter, B., siehe A. Voller.
Warburg, E., Referat über die Wärmeeinheit. *R* XXXII. 662.
Weber, O. H., Freie Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle. *R.* XXXIV. 634.
— R. H. Leitfähigkeiten von Legierungen. *R.* XXXII. 402.
Wedell-Wedellsborg, P. S., Poyntings Theorem. XXXV. 604.
— Widerlegung eines sehr allgemeinen und wichtigen Satzes der modernen Elektrizitätslehre. XXXIII. 631.
Wegscheider, R., Allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme. XXXV. 513.
— Dissociation der Gase. *R.* XXXII. 187.
— Umlagerung des Cinchonius. (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung.) XXXIV. 290.

Wegscheider, R., Welche chemischen Reaktionen verlaufen von selbst? *R.* XXXII. 172.
Weinland, R. F., Vertretbarkeit von Sauerstoff durch Fluor. *R.* XXXII. 179.
— u. J. Alfa, Fluorierte Phosphate, Sulfate, Tellurate und Dithionate. *R.* XXXIV. 508.
— u O. Lauenstein, Fluorjodate. *R.* XXXIV. 504.
— — Fluormanganite. *R.* XXXIV. 504.
Werner, A., Konstitution anorganischer Verbindungen. XV. Chlorosalze. *R.* XXXIV. 255; XVI. Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen. *R.* XXXIV. 632; XVII. *R.* XXXIV 633; XVIII. *R.* XXXIV. 634; XIX. Platinoxalatoverbindungen. *R.* XXXIV. 635.
Wesendonck, K., Thermodynamik. *R.* XXXII. 635.
Wharton, Fr. M., siehe P. Frankland.
Whetham, W. C. D., Dissociation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkte XXXIII. 344.
— Koagulierende Wirkung von Elektrolyten. *R.* XXXII. 637.
Wiechmann, F. G., Chemistry, its Evolution and Achievements. *R.* XXXII. 418.
Wiede, O. F., Chromtetroxydcyankalium. *R.* XXXII. 646.
Wiedeburg, O., Zustandsgleichungen und Energiegleichungen. *R.* XXXII. 406.
Wiener, O., Lippmannsche Farbenphotographie. *R.* XXXII. 633
Wildermann, Meyer, Gefriermethode. Theorie der Lösungen. XXXII. 288.
Williams, P., siehe H. M. Dawson.
Willows, R. S., Änderung des Widerstandes gewisser Amalgame mit der Temperatur. *R.* XXXII. 638.
Wills, A. P., siehe O. Liebknecht.
Wilsmore, N. T. M., Elektroden-Potentiale. XXXV. 291.
Wilson, D. R., siehe R. Luther.
— H. A., Erstarrungsgeschwindigkeit und Zähigkeit von unterkühlten Flüssigkeiten. *R.* XXXV. 639.
— und H. M. Dawson, siehe A. Smithells.
Wind, C. H., Gibbssche Phasenregel. XXXI. 390.
— siehe H. Haga.
Winkelmann, A., Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern. Bemerkung. XXXV. 480.
Winkler, Cl., Elektrolytische Metallfällung. *R.* XXXIII. 121.
Winteler, F., Elektrolyse der Chloralkalien. *R.* XXXIII. 372.
Wislicenus, W. Konstitution des Acetessigesters. *R.* XXXIII. 125.
Witkowski, A. W., Geschwindigkeit des Schalles. *R.* XXXII. 185.
Wolf, J., Indikator für die Acidimetrie. *R.* XXXV. 110.
Woringer, B., Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern. XXXIV. 257; XXXV. 723.
Wrewsky, M., Spezifische Wärme und Farbe der Kobaltchloridlösungen. *R.* XXXII. 641.
Wüllner, A., Lehrbuch der Experimentalphysik. *R.* XXXII. 663.
Wys, J. J. A., Macassaröl. XXXI. 255.

Young, S., Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten des normalen Heptans. *R.* XXXII. 181.
— Destillationsaufsätze. *R.* XXXII. 176.
— Fraktionierte Destillation. *R.* XXXV. 381.
— Gesetz von Cailletet und Mathias, kritische Dichte. *R.* XXXV. 725.
— Reinigung der normalen Paraffine. *R.* XXXII. 163.
— siehe J. Rose-Innes.
— u. E. C. Fortey, Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten von Hexamethylen. *R.* XXXV. 381.

Zawidzki, J. v., Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische XXXV. 129. 722.
— Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässeriger Lösungen. XXXV. 77.
Zehnder, L., Entstehung des Lebens. Zweiter Teil: Zellstaaten, Pflanzen und Tiere. *R.* XXXV. 124.
Zeitschrift, Physikalische. *R.* XXXII. 423.
Zenišek, E., siehe E. Votocek.
Ziegler, W., siehe H. Th Simon.
Zsigmondy, R., Kolloidale Metalllösungen. XXXIII. 63.
Zunino, V., siehe G. Magnanini.

Sach-Register zu Band XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV und XXXV.

Aberrationstheorie XXXV. 504.
Abhandlungen, gesammelte von Moritz Traube XXXV. 126.
Absolutes Masssystem, Unität dess. XXXII. 424.
Absorption (IV.) XXXIV. 505.
— des Stickstoffs XXXIV. 507.
— von Stickstoff und von Wasserstoff in wässerigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe XXXIII. 721.
Absorptionskoëffizienten der Kohlensäure XXXII. 188
Acetessigester XXXIII. 369.
— Konstitution ders. XXXIII. 125.
Aceton, Wasser und Phenol, Gleichgewichte im System ders. XXXIII. 78.
Acetonkondensation, chemische Dynamik ders XXXIII. 129.
Acetylen, Detonationsgeschwindigkeit dess. XXXIII. 502.
— Einwirkung dess. auf Kupfer XXXIII. 121.
— Metallderivate dess. XXXIII. 368.
Acetylene XXXIV. 761.
Adiabatische Zustandsänderungen eines Systems, bestehend aus einem Krystall und seiner Schmelze XXXIII. 639.
Adsorption XXXI 250. XXXII. 174.
— von Gasen an Glaspulver XXXV. 638.
Affinität zwischen einigen Säuren und einigen Basen in Methylalkohol XXXII. 411.
Aichung von Gewichten XXXIII. 605.
Aktinium, neues radioaktives Element XXXV. 106.
Alkalimetrie der Amine XXXIII. 511.
Alkalimetrische Methode XXXIII. 126.
Allotropie des Benzophenons XXXIV. 639.
Aluminium, Bandenspektrum dess. XXXV. 487.
Aluminiumanode, Vorgang an ders. XXXIII. 379.
Aluminiumbestimmung XXXV. 100.
Amalgame, Änderung des Widerstandes ders. mit der Temperatur XXXII. 638.
— Destillation ders. XXXIII. 611.
— schwache, elekrische Leitungsfähigkeit ders. XXXIII. 636.
Amine, Alkalimetrie ders. XXXII. 511.
— als Ersatzmittel für die Alkalien in alkalischen Entwicklern XXXIII. 247.
Aminocrotonsäureester, zwei Formen ders. XXXII. 646. 651.
Ammoniak, flüssiges, Eigenschaften dess. XXXII. 179.
— konzentriertes, Wirkung dess. auf Merkurdiammoniumjodid XXXV. 101.
— flüssiges, Reaktionen in dems. XXXII. 178.
— Verhalten dess. zu einigen Salzen in wässeriger Lösung XXXV. 375. 376.
Ammoniakgas und Lithiumbromid, Verbindungen ders. XXXV. 110.
Ammoniumnitrat, Änderung des Umwandlungspunktes von dems. XXXI. 354.
Ammonium- und Kaliumquecksilberjodid, Dissociation ders. durch Wasser XXXIII. 511.
Ammoniumsalze, Gleichgewichtserscheinungen zwischen dens. und Manganohydroxyd XXXIV. 634.
Analyse, mikroskopische, Anleitung zu ders. XXXII. 424.
Änderungen, dauernde, und die Thermodynamik (V.) XXXIII. 641. (VII.) XXXIV. 683. (VI.) XXXIV. 312.
Anilin, Umwandlung dess. in Phenylhydroxylamin XXXII. 658.
Anorganische Chemie XXXIV. 382.
— Metallsäuren, Einwirkung ders. auf organische Säuren XXXIV. 505; XXXIV 632.

Anorganische Verbindungen, Konstitution ders. XXXIV. 255. 682. 633. 634. 635.
Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine XXXI. 658.
Äpfelsäure, optische Drehung ders. XXXIII. 125.
l-Äpfelsäure, Verhalten ders. beim Erhitzen XXXII. 124.
Äpfelsäure und Weinsäure, komplexe Salze ders. und ihr spezifisches Drehungsvermögen XXXIII. 370.
Aragonit und Calcit, physikalisch-chemische Beziehungen zwischen dens. XXXIII. 740.
Argon, Durchgang dess. durch Kautschukhäutchen XXXIV. 124.
— Helium und andere Gase, relative Effusionsgeschwindigkeiten ders. XXXV. 493.
— Helium, Löslichkeitsverhältnisse dess. im Wasser XXXI. 176.
— und seine Begleiter XXXV. 634.
Argonspektrum, ultrarotes XXXV. 114.
Arsen, Phosphor, sowie Einfach-Schwefeleisen, allotrope Modifikationen ders. XXXII. 652.
Association der Flüssigkeitsmoleküle XXXI. 1.
Äther, einfache, Geschwindigkeitskonstanten der Bildung ders. XXXII. 640; XXXIV. 149.
Ätherdampf, gesättigter, spezifische Wärme dess. XXXII. 637.
Äthylacetat, Löslichkeit dess. in wässerigen Salzlösungen XXXI. 360.
Äthylamin, Verbindungen des Lithiumchlorids mit dems. XXXIII. 512.
Äthylendiamin XXXIII. 365.
Atome, magnetische Kraft ders. XXXV. 491.
Atomgewicht des Bors XXXIII. 504.
— von Kobalt (II.) XXXII. 168.
— von Nickel XXXII. 169.
— des Metalls im Radiumbaryumchlorid XXXII. 508.
Atomgewichte, Berechnung ders. XXXV. 123.
Atommagnetismus und Molekularmagnetismus XXXIV. 127.
Atomwärmen, Additivität ders. XXXV. 486.
Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper XXXV. 283.
Autoxydation (I.) XXXIV. 513; (II.) XXXV. 81; (III.) XXXV. 608.
Azofarbstoffe, Bildung ders. XXXII. 163.
Bandenspektrum des Aluminiums XXXV. 487.
Baryum, Calcium und Strontium, Trennung ders. XXXII. 172.
Becquerelstrahlen XXXII. 408.
— chemische Wirkungen ders. XXXIII. 509.
— die durch dies. hervorgerufene Radioaktivität XXXIII. 507.
Benetzungs- und Quellungserscheinungen XXXIII. 593.
Benetzungswärme XXXII. 173.
Benzoësäure, ihr Methyl- und Äthylester XXXI. 79.
Benzolkörper, Dampfspannungen einer Reihe ders. XXXIV. 257.
Benzophenon, Allotropie dess. XXXIV. 639.
— Löslichkeit dess. XXXIV. 104.
Berührungselektrizität, Ursprung ders. XXXII. 639.
Berzelius', Jac., und Gustav Magnus', Briefwechsel in den Jahren 1828 bis 1847 XXXV. 123.
Bild, photographisches, Fortpflanzung dess. von einer belichteten Schicht auf eine unbelichtete XXXIII. 249.
— latentes, und seine Entwickelung XXXIII. 250.
— — Wirkung von Brom auf dass. XXXIII. 251.
Bilder, die beiden latenten XXXIII. 251.
Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure XXXIII. 655.
Binnendruck XXXIV. 639.
Birotation der δ-Glukose XXXV. 661.
Bleiakkumulator XXXIII. 381.
— Theorie dess. XXXIII. 376. 378.
Bleibestimmung, elektrolytische XXXV. 108.
Bleisuperoxyd, Veränderung des Leitungsvermögens in dems. XXXII. 631.
Bor, Atomgewicht dess. XXXIII. 504.
Borsäure, volumetrische Bestimmungsmethode für dies XXXIV. 505.
Boyle, afwijking van de wet van B. bij mengsels van Waterstof en Koolzuur. XXXI. 97.
Brechungsexponenten normaler Salzlösungen (III.) XXXV. 485.
— reinen Wassers XXXII. 634.
Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen XXXV. 113.
Brom, Dampfdichte dess. bei hohen Temperaturen XXXIII. 215; XXXIII. 577.
— Einwirkung dess. auf Phenylsulfonessigsäure und α-Phenylsulfonpropionsäure XXXIV. 561.

Bunsen, Robert Wilhelm, ein akademisches Gedenkblatt XXXV. 120.

Calcit und Aragonit, physikalisch-chemische Beziehungen zwischen dens. XXXIII. 740.
Calcium, Baryum und Strontium, Trennung ders. XXXII. 172.
Calciumperoxyd XXXV. 110.
Ceritmetalle, Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen ders. XXXIII 370.
Chemie, anorganische XXXIV. 382.
— — Leitfaden für den Unterricht in ders. XXXII. 429.
— Aufgaben aus ders. und der physikalischen Chemie XXXII. 431.
— Einführung in dies. XXXII. 664.
— Entwickelung ders. im neunzehnten Jahrhundert XXXV. 127.
— — — in den letzten zwanzig Jahren XXXV. 116.
— organische XXXIV. 384.
— — Leitfaden ders. II. Teil. XXXV. 122.
— physikalische in der Medizin XXXIV. 762.
— Theoretische XXXV. 125.
— — und physikalische, Vorlesungen über dies. XXXV. 128.
— und Invariantentheorie, Übereinstimmung der Formeln ders. XXXV. 610.
— und Mineralogie, Grundzüge ders. XXXV. 127.
— — — Lehrbuch ders. XXXV. 117.
Chemiker-Kalender XXXII. 427.
Chemische Reaktion, begrenzte, in homogenen Systemen XXXV. 105.
— Reaktionen, die in einer Lösung verlaufen XXXV. 105.
Chemisches Hilfsbuch, Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfaktor und massanalytische Konstanten XXXV. 122.
Chemistry, Evolution and Achievements XXXII. 418.
Chimie analytique qualitative, Traité de XXXV. 123.
— physique, Leçons de (II.) XXXII. 425; (III.) XXXV. 512.
Chinonoxime und α-Oximidoketone als Pseudosäuren XXXIII. 128.
Chlor, Spektrum dess. XXXII. 172.
— und Jod, Trennung ders. XXXIII. 370.
Chloralkalien, Elektrolyse ders. XXXIII. 373.
Chlorkalium, Elektrolyse dess. XXXV. 100.
Chlorwasserstoffsäure, trockene, Einwirkung ders. auf Silber XXXIII. 510.
Chlorzink, geschmolzenes, Elektrolyse dess. XXXII. 173; XXXIV. 506.
— — Leitvermögen dess. XXXII. 175; XXXIV. 506.
Chrom, Periodische Erscheinungen bei der Auflösung dess. in Säuren (I) XXXV. 33; (II) XXXV. 204.
Chromiacetat XXXIII. 361.
Chromsalze, Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf dies. XXXII. 360.
Chromtetroxydcyankalium XXXII. 646.
Cinchonin, Umlagerung dess. (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung) XXXIV. 290.
— Umwandlung dess. in α-Isocinchonin XXXII. 183.
Cyanoform XXXII. 649.

Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen XXXIII. 577 215.
Dampfdruck und osmotischer Druck, Beziehungen ders. XXXV. 707.
Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische XXXV. 129. 483. 722.
— binärer und ternärer Gemische XXXV. 459.
— spezifische Volume und kritische Konstanten von Hexamethylen XXXV. 381.
— Studien zur Theorie ders. XXXIII. 178.
Dämpfe und Flüssigkeiten, gesättigte Dichtebestimmungen ders. XXXII. 632.
Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern XXXIV. 257; XXXV. 480. 723.
Daniellsche Kette XXXI. 164.
Destillation flüssiger Luft XXXV. 493.
— fraktionierte XXXV. 381.
Destillationsaufsätze XXXII. 176.
Diamine, Eigenschaften ders. nach Neutralisationswärme XXXIII. 506.
Diastasen und ihre Rolle in der Praxis I. XXXIV. 384.
Diäthylendiamin (Piperazin) XXXIII. 506.
Diazotierungsprozess XXXII. 658.
Diazoverbindungen, normale, als Pseudodiazoniumverbindungen XXXIII. 246.
Dichte chemischer Verbindungen, wahre XXXV. 373.
Dichtebestimmung von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten XXXII. 632.
— von pulverförmigen Substanzen XXXV. 501.
Dielektrika, flüssige, Widerstand und Ladungsrückstand in dens. XXXV. 371.

Dielektrische Untersuchungen XXXII. 630.
Dielektrizitätskonstante und Dispersion des Eises für elektromagnetische Strahlung XXXV. 109.
— reiner Flüssigkeiten XXXV. 385.
— des Wasserstoffsuperoxyds XXXIV. 124.
Diffraktion der Röntgenstrahlen XXXV. 504.
Dilution law XXXI. 188.
Dioxyaceton XXXIII. 367.
— und Glycerinaldehyd Verhalten, ders. gegen Hefe XXXI. 647.
Dissociation des Ammonium- und Kaliumquecksilberjodids durch Wasser XXXIII. 511.
— the electrolytic of certain Salts in Methyl and Ethyl Alcohols XXXI. 114.
— Theory of XXXIV. 381.
— der Gase XXXII. 187.
— von zusammengesetzten Lösungen, Bestimmung ders. XXXIII. 529.
Dissociationsgrad und Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte (I) XXXIII. 545; (II) XXXV. 1.
Dissociationskonstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze XXXII. 137.
Doppeltrogrefraktometer XXXII. 162.
Drehung, optische, der Äpfelsäure XXXIII. 125.
— spezifische des Zuckers, Abhängigkeit ders. von der Temperatur XXXIV. 87.
Drehvermögen, spezifisches in der Bornylaminreihe: Einfluss von Substitution auf dass. XXXV. 382.
— optisches und Stellungsisomerie XXXV. 379.
— der aktiven Valeriansäure XXXV. 104.
— homologer Reihen XXXV. 379.
— molekulares, gelöster Körper XXXII. 404.
— und Molekularrefraktion einiger Alkoylkampfer XXXIII. 511.
— spezifisches und komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure XXXIII. 370.
Druck, Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens von dems. XXXII 636.
— Einfluss dess. auf den kritischen Lösungspunkt XXXIII. 622.
Dynamik, chemische, der Acetonkondensation XXXIII. 129.
Dynamische Isomerie XXXV. 377.

L'eau dans l'industrie XXXIV. 762.
Effusionsgeschwindigkeiten, relative von Argon, Helium und einigen anderen Gasen XXXV. 493.
Eis, Dielektrizitätskonstante und Dispersion dess. für elektromagnetische Strahlung XXXV. 109.
Eisen, elektrolytische Bestimmung dess. XXXII. 644.
— elektrolytisch ausgeschiedenes, Kohlenstoffgehalt dess. XXXII. 551.
— magnetische Untersuchung dess. XXXII. 418.
— und Stahl, Ausdehnung ders. bei hohen Temperaturen XXXIII. 367.
— — vom Standpunkt der Phasenlehre XXXIV. 457.
— — Zustandsänderungen ders. XXXIII. 364.
Eisenchlorid, Synthesen mittels dess. XXXIII. 123.
Eisenhaltige Farbstoffe sedimentärer Erdboden XXXIV. 638.
Elastizität der Metalle XXXII. 171.
Elektrische Kohäsion der verdünnten Gase XXXIII. 361.
— Ladung elektrolytisch frisch hergestellter Gase XXXII. 631.
— Leitfähigkeit von gepressten Pulvern (I) XXXV. 496.
— — von heissen Salzdämpfen XXXII. 303.
— — und metallisches Wärmeleitvermögen, Verhältnis zu dems. XXXV. 497.
— Lichtbogen in Stickstoff und Wasserstoff XXXIV. 128.
— Reduktion von Nichtelektrolyten XXXII. 193.
— — des Nitrobenzols XXXII. 271.
— Widerstandssätze XXXII. 176.
— und optische Phänomene in bewegten Körpern, Theorie ders. XXXV. 504.
Elektrischer Transport gewisser Metalle in destilliertem Wasser XXXV. 101.
— Widerstand der Metalle, Druck auf dens. XXXII. 414.
Elektrizität, Entladung ders. durch Gase XXXV. 125.
Elektrizitätslehre, moderne, Widerlegung eines sehr allgemeinen und wichtigen Satzes ders. XXXIII. 631.
Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Metalle, Verhältnis ders. XXXV. 484.
Elektrizitätszerstreuung in der Luft XXXV. 489.
— in ultraviolett durchstrahlter Luft XXXV. 637.
Elektroaffinität XXXII. 182.
Elektrochemie, Lehrbuch ders. XXXV. 117.

Elektrochemie, praktischer Leitfaden ders. XXXII. 424.
Elektro-chemisches Äquivalent des Kupfers und des Silbers XXXIII. 321.
Elektroden, Konzentration an dens. in einer Lösung XXXV. 641.
— -Potentiale XXXV. 291.
Elektrokapillare Phänomene, Natur ders. XXXII. 433.
Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren (I) XXXIII. 99; (II) XXXIII. 295; (III) XXXIII. 698.
— Auftreten von Carbylamin bei ders. XXXIII. 375.
— der Bromide und Erdalkalien XXXIII. 380.
— der Chloralkalien XXXIII. 372.
— des Chlorkaliums XXXV. 100
— von geschmolzenem Chlorzink XXXII. 173; XXXIV. 506.
— von Kupfersulfatlösungen XXXIII. 376.
— durch semipermeable Membrane XXXIII. 513.
Elektrolyte, amphotere und innere Salze XXXIII. 377.
— Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit ders. XXXV. 1.
— stark dissociierte, Dissociationsgrad und Dissociationsgleichgewicht ders. (I) XXXIII. 545; (II) XXXV. 1.
— koagulierende Wirkung ders. XXXII. 637.
Electrolytic Dissociation, Theory of XXXIV. 381.
Elektrolytische Bleibestimmung XXXV. 108.
— Darstellung von Phenyl-β-hydroxylamin XXXIII. 373.
— Fortführung in Gasen XXXIV. 253.
— Gewinnung der Chlor-, Brom- und jodsauren Salze der Alkalien XXXIII. 375.
— Herstellung von Hypochloriten XXXIII. 381.
— Indigoküpe XXXIII. 372.
— Leitfähigkeit der Gase XXXV. 373.
— — bei verdünnten Gasen XXXIII. 360.
— — und innere Reibung in Salzlösungen XXXV. 104.
— Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen XXXIII. 377.
— in Geissler-Röhren XXXIV. 124.
— Metallfällung XXXIII. 121.
— Modifikation der Methoden von Sandmeyer und Gattermann XXXIII. 376.
— Reduktion des m-Nitrotoluols XXXIII. 374.
Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen XXXIV. 187. 641.
Elektrolytischer Lösungsdruck XXXII. 360; XXXV. 18. 369.
Elektrolytisches Verhalten des Platin- und Zinnchlorids XXXII. 402
— Zinkbestimmungen, zwei XXXIII. 373.
Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Salz- und Säurelösungen XXXIV. 20.
— Rotationsdispersion XXXV. 486.
Elektromotorische Kraft des Clark- und Westonelementes XXXIV. 124.
— Kraft des Westonelementes XXXV. 489.
— Kraft und chemisches Gleichgewicht XXXI. 69.
— Kraft und osmotischer Druck XXXV. 257.
— Wirksamkeit der elementaren Gase XXXIV. 701.
— Wirkung des Kohlenoxydgases XXXII. 173; XXXIV. 507.
Elektromotorisches Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen (I) XXXIV. 488.
Elektronentheorie der Metalle (I) XXXIV. 125.
Elektroplatierung, Galvanoplastik und Metallpolierung XXXIV. 381.
Elektrosynthese gemischter Azokörper XXXIII. 375.
Elemente, magnetische Eigenschaften ders. XXXII. 186.
— Molekulargewicht einiger, XXXV. 112.
Encyclopädie scientifique des Aide-Mémoire XXXII. 663; XXXV. 508.
Energie, freie, allgemeine Gleichung für dies. XXXII. 364.
— bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle XXXIV. 634.
— einiger Schwermetalle XXXIV. 255. 256.
— und chemische Kinetik der Reaktion $2HJ + 2Ag \rightleftarrows 2AgJ + H_2$ XXXIII. 415.
Energiegleichungen und Zustandsgleichungen XXXII. 406.
Energy, The Doctrine of XXXII. 421.
Entwickelung, Geschwindigkeit der photographischen XXXIII. 248.
— des latenten Bildes XXXIII. 247. 250.
Entwicklerfähigkeit von Salzen mit Aminen und Phenolen XXXIII. 247.
Erdkalikarbonate, Löslichkeit ders. in kohlensaurem Wasser XXXV. 23.

Ernährung, spezifische, Anschauungen über den Mechanismus ders. XXXV. 125.
Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden XXXIII. 453.
Erstarrungsgeschwindigkeit und Zähigkeit von unterkühlten Flüssigkeiten XXXV. 639.
Erwiderung an Herrn Bakhuis Roozeboom XXXII. 564.
— an Herrn Ernst Cohen XXXII. 150.
— auf die „Antwort" des Herrn Wedell-Wedellsborg XXXII. 145.
Esterifikationskonstanten von substituierten Essigsäuren XXXV. 380.
Evasions- und Invasionskoëffizienten XXXII. 188.
—, Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol zwischen — 67° und + 45° XXXIII. 639.
Experimentalchemie, Technik ders. XXXV. 128.
Experimentalphysik, Lehrbuch ders. XXXII. 663.

Fällung, fraktionierte von Neutralsalzen XXXIV. 409.
Faradays' and Schönbeins' Letters XXXII. 425.
Farbe von Schichtgesteinen XXXIV. 638.
Farbenphotographie, Lippmannsche XXXII. 633.
Färbeprozess, kolloidale Salze als Membranbildner bei dems. XXXII. 657.
Farbige Salze aus Violursäure XXXII. 659.
Farblosigkeit natürlicher Gewässer XXXIV. 639.
Farbstoffe, eisenhaltige, sedimentärer Erdboden XXXIV. 638.
— künstliche organische, Spektralanalytischer Nachweis ders. XXXIV. 508.
— natürliche, Chemie ders. XXXV. 124.
Fehlingsche Lösung XXXIII. 128.
Fermente, anorganische (Platinkatalyse) XXXI. 258.
— und ihre Wirkungen XXXIV. 509.
Ferments, the soluble, and Fermentation XXXII. 422.
Ferriacetat, Verlauf der Zersetzung dess. XXXIV. 504.
Feste Körper, Auflösungsgeschwindigkeit ders. XXXV. 283.
Fester Zustand, Grenzen dess. (III) XXXII. 190; (IV) XXXV. 484; (V) XXXV. 484.
Fettsäuren, normale, Alternieren der Flüchtigkeit in der Reihe der Chloride ders. XXXII. 165.
Flammengase, Hallsches Phänomen in dens. XXXV. 494.
— Potentialfall und Dissociation in dens. XXXV. 494.
Flüchtigkeit, Alternieren ders. in der Reihe der Chloride der normalen Fettsäuren XXXII. 165.
Fluor et ses composés XXXIV. 511.
— Vertretbarkeit des Sauerstoffs durch dens. XXXII. 179.
— und Fluorsilber, elektrochemisches Verhalten ders. XXXII. 142.
— und Fluorwasserstoff, Wirkung ders. auf Glas XXXIII. 509.
Fluorescenz des Aluminiums und Magnesiums XXXII. 511.
— polarisierte XXXII. 401.
— und Konstitution XXXIV. 1.
— und Nachleuchten bei der elektrischen Entladung in Stickstoff XXXV. 487.
Fluorhyperborate XXXIII. 368.
Fluorierte Phosphate, Sulfate, Tellurate und Dithionate XXXIV. 508.
Fluorjodate XXXIV. 504.
Fluormanganite XXXIV. 504.
Fluorsilber, elektrochemisches Verhalten dess. und des Fluors XXXI. 142.
Fluorwasserstoff und Fluor, Wirkung dess. auf Glas XXXIII. 509.
Fluorwasserstoffsäure, Volumenzusammensetzung XXXV. 102.
Flüssigkeiten, Durchtritt Hertzscher Wellen durch dies. XXXIII. 506.
— optisch leere XXXV. 502.
— spezifische Wärme ders. XXXV. 111.
— und Dämpfe, gesättigte Dichtebestimmungen ders. XXXII. 632.
Flüssigkeitshäutchen, Dicke ders. XXXII. 401.
Flüssigkeitsmoleküle, Association ders. XXXI. 1.
Flüssigkeitsunterbrecher XXXII. 189.
Fraktionierte Fällung von Neutralsalzen XXXIV. 409.
Funkenentladungen XXXII. 163.

Galvanische Elemente, osmotische Theorie ders. XXXV. 488.
Galvanomagnetische und Thermomagnetische Erscheinungen im Wismut XXXV. 504.
Gärung, alkoholische, ohne Hefezellen XXXII. 644.
Gas, Einfluss kleiner Beimengungen zu dems. auf dessen Spektr. (II) XXXV. 487.
Gasanalysen, Absorption von Stickstoff bei dens. XXXV. 377.
Gasanalytische Methoden XXXII. 416.
Gase, Adsorption ders. an Glaspulver XXXV. 638.

Gase, Dissociation ders. XXXII. 187.
— Elektrolytische Fortführung in dens. XXXIV. 253.
— elektrische Ladung frisch hergestellter XXXII. 631.
— Leitfähigkeit ders. XXXV. 373.
— elementare, elektromotorische Wirksamkeit ders. XXXIV. 701.
— Mischung ders. XXXII. 637.
— Verbrennung ders. XXXV. 340.
— elektrische Kohäsion verdünnter XXXIII. 361.
— elektrolytische Leitfähigkeit XXXIII. 360.
— sind sie Elektrolyte? XXXIII. 640.
— Verflüssigung ders. XXXV. 119.
— Wärmeleitung ders. XXXV. 487.
— Wärmeleitung ders. (bei tiefen Temperaturen) XXXV. 497.
Gasförmige Körper, Wirkungen des ultravioletten Lichts auf dies. XXXIV. 125.
Gasometer XXXV. 484.
Gasometrischer Apparat XXXV. 488.
Gasthermometer, Theorie dess. XXXV. 639.
Gefriermethode XXXII. 288.
Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten XXXII. 578.
Gerhardt, Charles, sa vie, son oeuvre, sa correspondance XXXV. 510.
Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren XXXIV. 129.
Geschwindigkeitskonstanten der Bildung einfacher Äther XXXII. 640; XXXIV. 149.
Gesetz von Cailletet und Mathias und die kritische Dichte XXXV. 715.
Gesteine und Legierungen, Anwendung des Phasengesetzes auf dies. XXXIV. 639.
Gewichte, Aichung ders. XXXIII. 605.
Gleichgewicht, chemisches, und elektromotorische Kraft XXXI. 69.
— physiko-chemisches XXXI. 364.
— eines Systems, in dem vier gastörmige Stoffe anwesend sind XXXV. 103.
Gleichgewichte, chemische, Gesetze ders. XXXIV. 640.
— mit zwei flüssigen Phasen XXXII. 63.
Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganohydroxyd und Ammoniumsalzen XXXIV. 634.
δ-Glukose, Birotation ders. XXXV. 661.
Glycerinaldehyd und Dioxyaceton, Verhalten ders. gegen Hefe XXXV. 647.
Gold, Platin und Zinn, durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen ders. XXXIII. 257.
Goldchloriddoppelsalze organischer Basen XXXIII. 246.
Graphische Behandlung experimenteller Kurven XXXV. 96.
— Darstellungen XXXII. 186.
Guttapercha XXXII. 419.

Halogenverbindungen einiger Schwermetalle, freie Energie bei dens. XXXIV. 255. 266.
— einiger Metalle XXXIV. 634.
— organische, Zersetzung ders. durch Natrium XXXII. 477.
Harnsäurereihe XXXV. 102.
Härte der Kieselsäure XXXV. 498.
— der Metalle XXXV. 498.
Hefe, Anreicherung ders. an Zymase XXXIII. 122.
Hefenzellen, alkoholische Gärung ohne dies. XXXIII. 122.
Helium, Argon und andere Gase, relative Effusionsgeschwindigkeiten ders. XXXV. 493.
— und Argon, Löslichkeitsverhältnisse ders. im Wasser XXXI. 176.
Hemipinsäure XXXV. 102.
Heptan, normales, Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten dess. XXXII. 181.
Hertzsche Wellen, Durchtritt ders. durch Flüssigkeiten XXXIII. 506.
Hochspannungsbatterien XXXII. 176.
Hoff, J. H. van't XXXI. V.
— Schriften XXXI. XIX.
Homogenität und Ätzung XXXIV. 637.
Hydrate des Baryumperoxyds und Strontiumbioxyds XXXV. 108.
Hydrates of Manganese Chloride XXXI. 59.
Hydrazinsalze, anorganische XXXII. 640.
Hydrolyse der Alkalisalze und Dissociationskonstanten schwacher Säuren XXXI. 137.
— einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn, durch die Zeit oder durch das Licht bewirkt XXXIII. 257.
— der Salzlösungen XXXII. 133.
Hydroresorcine und δ-Ketonsäure, Leitfähigkeit ders. XXXII. 502.
Hydrosole, nicht umkehrbare, Stabilität ders. XXXIII. 385.
Hydroxylamin XXXII. 643. 646. 653.
— Konstitution dess. XXXII. 647.
— Verbindung dess. mit Nickelsulfat XXXIII. 382.
Hydroxylaminverbindungen, unorganische XXXIII. 382.
Hylotrop-isomere Körperformen XXXIII. 382.

Hypochlorite, Elektrolytische Herstellung ders. XXXIII. 381.
Hypothetisches, aus dem Gebiete dess. XXXIV. 637.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1899 XXXIII. 256.
Indigokupe, elektrolytische XXXIII. 372.
Indikator für die Acidimetrie XXXV. 110.
Invariantentheorie und Chemie, Übereinstimmung der Formeln ders. XXXV. 610.
Invasions- und Evasionskoëffizienten XXXII. 188.
— — — und Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol XXXIII. 639.
Jod und Chlor, Trennung ders. XXXIII. 370.
Jodsäure und Überjodsäure XXXIII. 383.
Ionen, Entstehung ders. bei der Elektrizität durch Gase XXXV. 725.
— Wirkung ders. bei biologischen Erscheinungen XXXII. 162.
Ionenbewegung, Modell zu ders. XXXIV. 440; XXXV. 559.
Ionenladungen, Betrag, um welchen die Wechselwirkungen ders. den osmotischen Druck vermindern XXXIV. 403.
Joule-Kelvinsches Phänomen XXXV. 110.
— -Thomsonscher thermischer Effekt XXXII. 405.
Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze XXXII. 642.
— dynamische XXXV. 377.
Isonitrokörper XXXII. 647.

Kadmium, kolloidales XXXII. 127.
— und Zink, Löslichkeit der Halogensalze ders. XXXII. 184.
Kadmiumhexaammoniakchlorid, Dissociation dess. XXXIII. 365.
Kakodylsäure XXXIII. 512.
Kalibrierung einer Glasröhre XXXIII. 237.
Kaliumferrosulfat, neues Hydrat dess. und Löslichkeitsverhältnisse XXXIV. 632.
Kaliumnitrat, Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle mit Natriumnitrat XXXII. 537.
Kaliumnitritlösung, wässerige, Eigenschaften ders. XXXV. 373.
Kalium- und Ammoniumquecksilberjodid, Dissociation dess. durch Wasser XXXIII. 511.
Kaliumracemat, Umwandlung dess. XXXII. 651.
Kapillarität, Bemerkungen zur thermodynamischen Theorie ders. von van der Waals XXXIV. 168.
— Theorie ders. XXXIII. 477.
Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, Theorie ders. XXXV. 598.
Karbonylferrocyanwasserstoffsäure XXXIII. 511.
Katalysatoren, Einfluss ders. bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen XXXI. 142.
Katalyse durch Neutralsalze XXXII. 348.
Katalytische Wirkung, Beitrag zur Theorie ders. (Umlagerung des Cinchonins) XXXIV. 290.
— einiger Metalle XXXIII. 47.
Kathodenstrahlen, Geschwindigkeit ders. XXXV. 371.
— Zerstreuung ders. XXXII. 407.
δ-Ketonsäure und Hydroresorcine, Leitfähigkeit ders. XXXIII. 502.
Kieselsäure, Härte ders. XXXV. 498.
Kieselsäuregallerten, künstliche und natürliche, Untersuchungen über die Mikrostruktur ders. XXXV. 510.
Kinetik, chemische und freie Energie der Reaktion: $2HJ + 2Ag \rightleftarrows 2AgJ + H_2$ XXXIII. 415.
— homogener Systeme, chemische, allgemeinste Form der Gesetze ders. XXXV. 513.
Kinetische Theorie der festen Körper XXXII. 171.
Koagulation kolloidaler Lösungen XXXII. 410.
Koagulierende Wirkung von Elektrolyten XXXII. 637.
Kobalt, Atomgewicht dess. (II) XXXII. 168.
Kobaltammoniakverbindungen, komplexe XXXIV. 632.
Kobaltchloridlösungen, spezifische Wärme und Farbe ders. XXXII. 641.
Kohärer XXXII. 416.
— Wirkungsweise dess. XXXII. 416.
Kohlenoxydgas, elektromotorische Wirksamkeit dess. XXXIV. 507.
— Wirkung dess. XXXII. 173.
Kohlenoxydvergiftung XXXIV. 508.
Kohlensäure, Absorptionskoëffizienten ders. XXXII. 188.
— Löslichkeit ders. in Alkohol zwischen In- und Evasionskoëffizient XXXIII. 639.
— Sublimationswärme ders. XXXIII. 512.
— und Wasserstoff, Abweichung der Gemenge vom Boyleschen Gesetz XXXI. 97.
Kohlenstoffgehalt elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens XXXII. 551.

Kolloidale Lösungen XXXII. 129.
— Koagulation ders. XXXII. 410.
Kolloidale Metalle XXXIV. 254.
— Metalllösungen XXXIII. 63; XXXIV. 378
— Salze als Membranbildner beim Färbeprozesse XXXII. 657.
— Salzlösungen. Krystallisationsbedingungen ders. XXXII. 657.
— — wässerige, Sieden ders. XXXII. 656.
Kolloidales Eisenoxyd. Isotherme dess. bei 15° XXXIV. 505.
— Kadmium XXXII. 127.
Kompensationsinterferenzdilatometer XXXIV. 637.
Kompressibilitätskoëffizienten XXXIII. 237.
Konstitution und Fluorescenz XXXIV. 1.
Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen XXXII. 165.
Kontaktelektrizität XXXIV. 126.
Kontaktgestein, ein neues XXXIV. 638.
Kontaktkraft, Voltasche XXXV. 492.
Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes XXXV. 507.
Konzentrationsketten XXXII. 412.
Korrespondierende Zustände der Stoffe XXXII. 1.
Kovolum XXXIV. 640.
Kritische Temperaturen XXXII. 643.
— einiger organischer Schwefelverbindungen XXXV. 115.
Kritischer Lösungspunkt, Einfluss des Druckes auf dens. XXXIII. 622.
— Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen, Störungen an dems. XXXIV. 127.
— Zustand XXXII. 634.
Kryohydrate, Anwendung ders. XXXIII. 360.
Kryoskopische Beobachtungen XXXII. 39.
Kryoskopisches Verhalten von Substanzen von dem Lösungsmittel ähnlicher Konstitution XXXII. 412; XXXV. 113.
Krystall, Beziehungen dess. zu seinem chemischen Bestande XXXIV. 636.
Krystalle, Vernarbung ders. XXXIV. 253.
Krystallklassen, Darstellung der 32 möglichen XXXII. 428
Krystallographisches Verhalten der optisch-aktiven Körper und ihrer racemischen Verbindungen XXXIV. 637.
Krystallsysteme XXXIV. 637.
Krystallwasser XXXII. 170.
Kubikdezimeter Wasser, Masse dess. XXXIII. 507.
Kupenbildung durch galvanisch abgeschiedenes Zink XXXIII. 373.
Kupfer, Einwirkung des Acetylens auf dass. XXXIII. 121.
— Löslichkeit dess. in alkalischer Gelatinelösung XXXV. 373.
Kupfer-Zinkketten mit organischen Lösungsmitteln XXXII. 412.
— und Silber, Elektro-chemisches Äquivalent ders. XXXII. 321.
Kupferoxyd-Alkalitartrate XXXIII. 128.
Kupfersulfat, Giftigkeit dess. XXXII. 162.
Kupfersulfatlösungen, Elektrolyse ders. XXXIII. 376.
Kupferzinklegierungen, Wirkung ders. auf Salpetersäure XXXV. 638.

Leben, Entstehung dess. II. Teil: Zellstaaten, Pflanzen und Tiere XXXV. 124.
Legierungen, Bildungswärme ders. XXXIV. 253; XXXV. 493.
— Leitfähigkeiten ders. XXXII. 402.
— spezifische Wärmen ders. XXXV. 640.
— und Gesteine, Anwendung des Phasengesetzes auf dies. XXXIV. 639.
Leitfähigkeit, elektrische von gepressten Pulvern XXXV. 496.
— elektrolytische und innere Reibung in Salzlösungen XXXV. 104.
— der Hydroresorcine und δ-Ketonsäure XXXIII. 502
— thermische, von Mischungen XXXIII. 670.
— einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine XXXII. 625.
— thermische von Wasser XXXII. 405.
— von wässerigen Lösungen, welche Chlorwasserstoff und Schwefelsäure enthalten XXXIV. 636.
Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektrizität XXXV. 489.
— von Legierungen XXXII. 402.
Leitungsfähigkeit schwacher Amalgame, elektrische XXXIII. 636.
Leitungsvermögen, Veränderung dess. in Bleisuperoxyd XXXII. 631.
Leitvermögen, elektrisches, Abhängigkeit dess. vom Druck XXXII. 636.
— elektrolytisches reiner Substanzen XXXIII. 374.
— des geschmolzenen Chlorzinks XXXII. 175; XXXIV. 506.
Licht, rotes, chemische Wirkung dess. XXXIII. 255.
— Zerstreuung dess. in Lösungen XXXV. 502.
Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds XXXV. 431.
Liebig, Justus von, und Chr. Friedrich Schönbein XXXII. 425.

Linksdrehung der Rechtsweinsäure XXXII 654.
Lithiumbromid und Ammoniakgas, Verbindungen ders. XXXV. 110.
Lithiumchlorid, Verbindungen dess. mit Äthylamin XXXIII. 512.
Lithiumperoxyd XXXV. 112.
Löslichkeit von Äthylacetat in wässerigen Salzlösungen XXXI. 360.
— der Erdalkalikarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser XXXV. 23.
— eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion XXXV. 107. 108.
— der Halogensalze des Zinks und Kadmiums XXXII. 184.
— von hydratierten Mischkrystallen (III) XXXIV. 108.
— der Kohlensäure in Alkohol XXXIII. 639.
— von Metallen in Quecksilber XXXIII. 636.
— Metallnitrate, einiger XXXII. 180.
— durch Salze, Änderung ders. XXXIII. 401.
— des Schwefels in Wasser und Glycerin XXXII. 180
— und Lösungswärme bei Elektrolyten, Beziehungen zwischen dens. XXXV. 11.
Löslichkeitskoëffizienten der Flüssigkeiten XXXIII. 505.
Löslichkeitsverhältnisse von Argon und Helium im Wasser XXXI. 176.
— und Hydrate des Kaliumferrosulfats XXXIV. 632.
Lösung, Konzentration an den Elektroden in einer XXXV. 641.
Lösungen, Bedeutung der Theorie ders. für Physiologie und Medizin XXXII. 187.
— Beurteilung der Sättigung von dens. durch Messung der Leitfähigkeit XXXIII. 379.
— feste XXXII. 184; XXXIV. 639.
— gesättigte; elektromotorische Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei der Darstellung ders. XXXIII. 379.
— Koagulation kolloidaler XXXII. 410.
— kolloidale XXXII. 129.
— Theorie ders. XXXII. 288; XXXV. 343.
— Verdünnungswärmen ders. XXXII. 187.
— wässerige von Nichtelektrolyten, Gefrierpunkt ders. XXXII. 578.
— — Oberflächenspannung ders. XXXII. 189.
— — Zersetzungspunkt ders. XXXII. 607.
Lösungen, wässerige, Zusammensetzung der Oberflächenschichten XXXV. 77.
— Zähigkeit ders. XXXIII. 760.
Lösungsdruck XXXV. 491.
— elektrolytischer XXXII. 360; XXXV. 18. 369.
Lösungsmittel, anorganisches, ionisierendes XXXIII. 126.
— chemisch indifferente, Einfluss ders. auf die Reaktionsgeschwindigkeiten XXXIV. 157.
— nicht wässerige, Reaktionen in dens. XXXII. 185.
— organische, Kupferzinkketten mit dens. XXXII. 412.
Lösungswärme der Salze XXXV. 372.
— und Löslichkeit bei Elektrolyten, Beziehungen zwischen dens. XXXV. 2.
Luft XXXII. 421.
— flüssige, Destillation ders. XXXV. 493.
— — und einige andere flüssige Gase, spezifische Gewichte ders. XXXII. 655.
— Verdampfungswärme ders. XXXIII. 512.
Luftthermometer bei hohen Temperaturen XXXV. 490.

Macassaröl XXXI. 245.
Magnesium, Wirkung dess. auf seine Salzlösungen XXXIII. 365.
Magnetische Drehung der Polarisationsebene in Sauerstoff XXXV. 504.
— Eigenschaften der Elemente XXXII. 186.
— Kraft der Atome XXXV. 491.
— Kraftlinienbilder XXXII. 173.
— Suszeptibilität XXXII. 636.
— Untersuchung des Eisens XXXII. 418.
Magnetisierungszahlen XXXIV. 127.
— anorganischer Verbindungen XXXII. 409.
Magnetismus, beeinflusst ders. chemische Reaktionen? XXXIV. 669.
— Einfluss dess. auf die thermoelektrische Eigenschaft des Wismuts XXXII. 413.
Magnus', Gustav, und Jac. Berzelius' Briefwechsel in den Jahren 1828 bis 1847 XXXV. 123.
Mandelsäure, Spaltungen ders. XXXIII. 122.
Manganchlorid, Hydrate dess. XXXI. 59.
Manganohydroxyd, Gleichgewichtserscheinungen zwischen dems. und Ammoniumsalzen XXXIV. 634.
Mangansuperoxydelektroden, Potentialdifferenzen an dens. XXXII. 566.

Manostat XXXIII. 39.
Masse eines Kubikdezimeters Wasser XXXIII. 507.
Massystem XXXII. 184.
Mathematik und angewandte Physik in ihrer Bedeutung für den Unterricht an höheren Schulen XXXV. 505.
Meconin XXXV. 102.
Merkuridiammoniumchlorid, Dissociation dess. XXXIII. 365.
Merkuridiammoniumjodid, Wirkung von konzentriertem Ammoniak auf dass. XXXV. 101.
Merkurijodid, Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen dess. XXXIII. 512.
Messung kleiner Verlängerungen XXXII. 415.
Metalle, chemische Verbindungen ders. untereinander XXXV. 375.
— Einfluss des Druckes auf den elektrischen Widerstand ders. XXXII. 414.
— einige katalytische Wirkungen ders. XXXIII. 47.
— Elastizität ders. XXXII. 171.
— elektrisch abgeschiedene, Reduzierende Wirkung ders. XXXIII. 380.
— Elektronentheorie ders. XXXIV. 125.
— gegenseitiger Ersatz ders. XXXIII. 509.
— Härte ders. XXXV. 498.
— Verhältnis der Leitfähigkeit ders. für Wärme und Elektrizität XXXV. 484. 489. 497.
Metalljodide, Verbindungen ders. mit Schwefligsäureanhydrid XXXV. 110.
Metalllösungen, kolloidale XXXIII. 63.
Metallradikale, zusammengesetzte XXXIII. 510.
Metallsäure, anorganische, Einwirkung ders. auf organische Säuren XXXIV. 505. 632.
Metallsulfantimonite XXXIII. 360.
Metaphosphinsäuren XXXIV. 284.
Metastyrol, Umwandlung des Styrols in dass. unter dem Einfluss des Lichts XXXIII. 508.
Methylensulfat XXXIII. 510.
Mikrochemische Technik XXXV. 127.
Mikrostruktur des erstarrten Schwefels, Untersuchungen über dies. XXXV. 509.
— der künstlichen und natürlichen Kieselsäuregallerten, Untersuchungen über dies. XXXV. 510.
Milchsäure XXXIII. 510.
Minimalvolumen der Flüssigkeiten XXXV. 104.
Mischkrystalle, hydratierte, Löslichkeit ders. III. XXXIV. 108.
Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat, Bildung und Umwandlung ders. XXXIII. 537.
— von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid, Bildung und Umwandlung ders. XXXII. 494.
Modulgesetze XXXV. 105.
Molekel, Grösse ders. XXXII. 177.
— Volum ders. XXXII. 116.
Molekularassociation bei flüssigen Stoffen XXXV. 103.
Molekulargewicht der Flüssigkeiten XXXII. 178.
Molekulargrösse der Körper in festem und flüssigem Aggregatzustande XXXII. 422.
Molekularkräfte, Wirkungsweite ders. XXXV. 486.
Molekularrefraktion und Drehungsvermögen einiger Alkoylkampfer XXXIII. 511.
Molekularvolumen, Einfluss dess. auf die innere Reibung der Gase XXXII. 177.
Molekularvolumina XXXII. 637.
— einiger Kampferderivate XXXV. 100.
Molybdän und Uran, Herstellung ders. mit Hilfe flüssiger Luft XXXIII. 127.
Monistische Gottes- und Weltanschauung XXXII. 663.
Monomerkurammoniumjodid XXXV. 102.

Natriummalonester und Natriumacetessigester, Molekulargewichtsbestimmungen ders. XXXII. 661.
Natriumnitrat mit Kaliumnitrat, Bildung und Umwandlung ihrer Mischkrystalle XXXII. 537.
— und Silbernitrat, Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle ders. XXXII. 537.
Natriumstrahlen, gelbe, Konstitution ders. XXXV. 104.
Natriumsulfat, Zersetzung dess. durch Säuren XXXIII. 1.
Natriumsuperoxyd, Hydrat dess. XXXIII. 512.
Natriumthiosulfat XXXIV. 635.
— Löslichkeit des Silberbromids und des Silberchlorids in dessen Lösungen XXXII. 169.
Naturforschung, exakte, Grundlagen ders. XXXII. 422.
Naturwissenschaften, exakte, Entwickelung ders. im 19. Jahrhundert. XXXV. 507.
Neodym und Praseodym, Spektralanalyse ders. XXXIII. 123.
Nichtelektrolyte, elektrische Reduktion ders. XXXII. 193.

Nickel, Atomgewicht dess. XXXII. 169.
— und Palladium. Äthylendiaminverbindungen ders. I. XXXV. 374.
Nickelstahl XXXII. 169.
Nickelsulfat, Verbindung dess. mit Hydroxylamin XXXIII. 382.
Nickelsulfid XXXII. 171.
Nitrate, Bestimmung ders. XXXI. 50.
Nitrierung der Benzoësäure und ihres Methyl- und Äthylesters XXXI. 79.
Nitroaceton XXXII. 246.
Nitrobenzoësäuren, Studien über dies. XXXV. 501.
Nitrobenzol, Elektrische Reduktion dess. XXXII. 271.
Nitrobenzolbildung aus *o*-Nitrobenzoësäure durch den Strom XXXIII. 374.
Nitroform XXXII. 649.
Nitroparaffine, einige natriumsubstituierte, Leitfähigkeit ders. XXXII. 625.
Nitrosamine, primäre und Antidiazohydrate XXXII. 658.
m-Nitrotoluol, Elektrische Reduktion dess. XXXIII. 374.
Normalelektroden, Bemerkungen über dies. XXXV. 333.
Normalelement; Metastabilität des Weston-Kadmiumelementes und dessen Unbrauchbarkeit als solches XXXIV. 621.
Normalelemente, Thermodynamik ders. (I) XXXIV. 62; (II) XXXIV. 612.
Normalgasometer XXXV. 505.
Notizen XXXIII. 660.

Oberflächenschichten wässeriger Lösungen, Zusammensetzung ders. XXXV. 77.
Oberflächenspannung einiger organischer Flüssigkeiten XXXV. 101.
— fester Körper XXXIV. 495.
— wässeriger Lösungen XXXII. 189.
Olefine, Geschwindigkeit der Bildung ders. aus den aliphatischen Jodüren XXXIV. 129.
Opiansäure XXXV. 102.
Optik, Lehrbuch ders. XXXIV. 380.
Optisch aktive Körper und ihre racemischen Verbindungen, krystallographisches Verhalten ders. XXXIV. 637.
Optische Antipoden, gegenseitige Umwandlung ders. XXXIII. 371. 372.
— Umwandlungs- und Erstarrungserscheinungen ders. XXXIII. 453.
— Isomerie und Triboluminescenz XXXII. 412.
Optische und elektrische Phänomene in bewegten Körpern, Theorie ders. XXXV. 504.
Opiumalkaloide XXXIII. 264.
Organische Chemie XXXIV. 384.
— Säuren, Elektrolyse der Alkalisalze ders. I. XXXIII. 99.
— Verbindungen, Benennung und Registrierung ders. XXXII. 166.
Osmium XXXIV. 633.
— Verflüchtigung dess. im Luft- und Sauerstoffstrome XXXIV. 505.
Osmotischer Druck konzentrierter Lösungen XXXI. 22.
— — Ableitung des van't Hoffschen Gesetzes von dems. XXXIII. 280.
— Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen dens. vermindern XXXIV. 403.
— und Dampfdruck, Beziehungen ders. XXXV. 707.
— und elektromotorische Kraft XXXV. 257.
Osmotische Eigenschaften der Zelle XXXII. 166.
— Theorie XXXIII. 373.
— — der galvanischen Elemente XXXV. 488.
Oxalsäurelösungen, Einfluss von Katalysatoren bei der Oxydation ders. XXXI. 142.
Oxime, stereoisomere, Säure- und Alkalistabilität ders. XXXII. 645.
α-Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren XXXIII. 128.
Oxyazokörper, Konstitution ders. XXXIII. 122.
p-Oxybenzaldehyd und Salicylaldehyd und Salicylhydramid XXXIII. 503.
Oxybrenztraubensäure XXXI. 17.
Oxydation von mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Eisen XXXV. 376.
Oxydationen mittels freien Sauerstoffs XXXIV. 248.
Oxysulfonsäuren, einige, Stärke ders. XXXV. 114.
Ozon XXXIII. 504.
— Dichte und Molekulargewicht dess. XXXII. 645.
— Entfärbung zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch dens. XXXIII. 374.
— Erzeugung dess. auf elektrolytischem Wege XXXV. 372.

Palladium, Äthylendiaminverbindungen dess. XXXV. 373.
Paraffine, normale, Reinigung ders. XXXII. 163.
Passivität der Metalle XXXIV. 385.
Pentan, normales, thermische Eigenschaften dess. (Teil II) XXXII. 406.

Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren XXXV. 33. 204.
Periodisches System XXXII. 410. 650.
— der chemischen Elemente XXXIII. 223.
— und Gase des Argon-Helium-Typus XXXII. 650.
Perkarbonate XXXII. 656
Persulfate, Titration ders. XXXIII. 375.
Pflanzenalkaloide, wichtigste; Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese ders. XXXV. 121.
Phasengesetz, Anwendung dess. auf Legierungen und Gesteine XXXIV. 639.
Phasenlehre. Bedeutung ders. XXXV. 509.
— Eisen und Stahl vom Standpunkt ders. XXXIV. 437.
Phasenregel XXXIII. 640.
— Gibbssche XXXI. 390.
Phenol, Wasser und Aceton, Gleichgewichte im System ders. XXXIII. 78.
— Wasser und *d*-Weinsäure oder Traubensäure, Gleichgewichte im System ders. XXXIII. 74.
β-Phenylhydroxylamin, Elektrolytische Darstellung dess. XXXIII. 373.
Philosophische Propädeutik auf naturwissenschaftlicher Grundlage (II) XXXV. 512.
Phosphor, Arsen, sowie Einfach-Schwefeleisen; allotrope Modifikationen ders. XXXII. 652.
— niedere Oxyde dess. XXXIII. 384.
— Verhalten dess. gegen Alkali XXXII. 180.
Phosphorescenz XXXV. 106.
— des Phosphorpentoxyds XXXIV. 80.
Phosphorpentoxyd, Phosphorescenz dess. XXXIV. 80.
Phosphorsuboxyd, sogenanntes, Nichtexistenz dess. XXXV. 382.
Phosphorwasserstoff, Absorption dess. durch Chloralkalien XXXII. 661.
Photographie, chemische Vorgänge in ders. XXXII. 427.
Photographische Chemie XXXIII. 256.
— Physik XXXIII. 256.
— Schwärzungen, Ziffernmässige Bestimmungen ders. XXXIII. 252.
— Wirkung der Röntgenstrahlen XXXIII. 254
Photographisches Analogon zum Phänomen von Purkinje XXXIII. 254.
— Bild, Umwandlung dess. XXXV. 100.
— Lichtbild, Verhalten der Hydrazine XXXIII. 247.
Physik, Anfangsgründe ders. XXXV. 509.
— Elementares Lehrbuch ders. XXXV. 383.
Physik, Entwickelung ders. im 19. Jahrhundert XXXV. 384.
— Fortschritte ders. im Jahre 1899 XXXII. 432; XXXV. 509.
— Lehrbuch ders. XXXV. 119.
— praktische, kleiner Leitfaden ders. XXXII. 430.
— angewandte und Mathematik in ihrer Bedeutung für den Unterricht an höheren Schulen XXXV. 505.
Physikal Chemistry, Introduktion XXXII. 19.
— Text-Book XXXII. 420.
Physikalisch-chemische Methoden und Probleme in der Medizin XXXII. 426.
— — Propädeutik (II, 3) XXXV. 509.
Physikalisch-technische Reichsanstalt, Thätigkeit ders. XXXII. 404; XXXV. 487.
Physikalische Chemie, allgemeine Grundbegriffe ders. XXXII. 432.
— — in der Medizin XXXIV. 762.
— Forschungsart XXXII 169.
— Zeitschrift XXXII. 423.
Piperazin XXXIII. 506.
Platin, Gold und Zinn, durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen ders. XXXIII. 257.
Platin- und Zinnchlorid, elektrolytisches Verhalten ders. XXXII. 402.
Platinkatalyse XXXI. 258.
Platinoxalatoverbindungen XXXIV. 635.
Polarisation und Stromdichte, Beziehungen zwischen dens. in festen und geschmolzenen Salzen XXXIV. 529.
Polarisationsebene, magnetische Drehung ders. in Sauerstoff XXXV. 504.
— elektromagnetische Drehung ders. in Salz- und Säurelösungen XXXIV. 20.
Polonium XXXII. 403.
Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride XXXV. 112.
Polymorphismus XXXV. 380.
Potentiale, absolute, der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden XXXV. 333.
— der Elektroden XXXV. 291.
Poyntings Theorem XXXV. 604.
— — Beispiel zu dems. XXXIV. 522.
Praktikum, Chemisches XXXIV. 381.
Praseodym und Neodym, Spektralanalyse ders. XXXIII. 123.
Proteïne XXXV. 120.
Pseudoammoniumbasen XXXIII. 245.
Pseudosäuren, *α*-Oximidoketone und Chinonoxime als solche XXXIII. 128.
Pseudosäuren und schwache Säuren, Charakteristik ders. XXXIII. 127.

Pyknometer, Sprengelsches, Abänderung dess. XXXII. 410.
Pyroübervanadinsäure, Salze ders. XXXII. 641.

Quecksilber, Beiträge zur Chemie dess. XXXII. 654.
— Löslichkeit von Metallen in dems. XXXIII. 636.
— Reinigung dess. XXXIII. 611.
Quecksilberbromid und Quecksilberjodid, Bildung und Umwandlung ihrer Mischkrystalle XXXII. 494.
Quecksilberluftpumpe XXXIV. 128.
Quecksilberoxyd, rotes und gelbes, vermeintliche Isomerie dess. XXXIV. 495.
— — — — vermeintliche Identität ders. XXXIV. 69.
Quecksilbervoltameter XXXIII. 374.
Quellungs- und Benetzungserscheinungen XXXIII. 593.

Racemische Amidosäuren, einige, Spaltung ders. XXXIII. 123. 370.
— Flüssigkeiten XXXV. 382. 383.
— Verbindung, neue partielle XXXIV. 377.
— Verbindungen XXXV. 377.
— — Methode zur Spaltung ders. XXXII. 662.
— — Spaltung ders. XXXIII. 124.
Racemkörper, Erkennung ders. XXXII. 661; XXXIII. 121. 122.
Radioaktive Stoffe, Strahlung ders. XXXIII. 512.
— Substanz XXXII. 403.
— — neue XXXIII. 504.
Radioaktiver Baryt XXXII. 403.
— Stoff, von Thoriumverbindungen ausgestrahlt XXXIV. 126.
Radioaktives Element, neues, das Aktinium XXXV. 106.
Radioaktivität, durch Becquerelstrahlen hervorgerufen XXXIII. 507.
— durch die Wirkung von Thoriumverbindungen XXXIV. 126.
Radium, Spektrum dess. XXXIII. 507; XXXV. 490.
— Verhalten dess. bei tiefer Temperatur XXXV. 486.
Radiumbaryumchlorid, Atomgewicht des Metalls in dems. XXXIII. 508.
Radiumstrahlung, Phosphorescenzerscheinungen durch dies. XXXIII. 510.
Raumerfüllung der Atomgruppe, Einfluss ders. auf den Verlauf chemischer Reaktionen XXXII. 429.
Reaktionen, Geschwindigkeiten ders. XXXI. 35.
Reaktionen in flüssigem Ammoniak XXXII. 178.
— chemische, welche verlaufen von selbst? XXXII. 172.
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluss des Mediums auf dies. XXXIV. 229.
— elektrische XXXIII. 379.
— in heterogenen Systemen XXXI. 235.
Reaktionsgeschwindigkeiten, Einfluss chemisch indifferenter Lösungsmittel auf dies. XXXIV. 157.
Reaktionsisochore und Reaktionsisotherme für Dissociationsgemische XXXIII. 287.
Rechentafeln, logarithmische für Chemiker XXXV. 122.
Rechtsweinsäure, Linksdrehung ders. XXXII. 654.
Reduktionen, elektrolytische XXXV. 641.
Reduzierende Wirkung elektrisch abgeschiedener Metalle XXXIII. 380.
Refraktometer mit veränderlichem brechenden Winkel XXXII. 636.
Reibung, innere, der Gase, Einfluss des Molekularvolumens auf dies. XXXII. 177.
— innere, und elektrolytische Leitfähigkeit in Salzlösungen XXXV. 104.
— — des Wassers in der Nähe von 4° XXXV. 372.
Reichsanstalt, Physikalisch-Technische, Thätigkeit ders. XXXV. 487.
Reziproke Salzpaare (II) XXXI. 370.
Rhodicyanide XXXIV. 640.
Röntgenstrahlen, Diffraktion ders. XXXV. 504.
— photographische Wirkung ders. XXXIII. 254.
Rotationsdispersion, elektromagnetische XXXV. 486.
Rubidium, Volumenänderung dess. beim Schmelzen XXXIV. 128.

Saccharimeter XXXIV. 128.
Salicyl- und *p*-Oxybenzaldehyd und Salicylhydramid XXXIII. 503.
Salicylhydramid und Salicyl- und *p*-Oxybenzaldehyd XXXIII. 503.
Salpetersäure, rauchende, Darstellung ders. XXXII. 655.
— Wirkung von Kupferzinklegierungen auf dies. XXXV. 638.
Salpetersäure, Wirkung sehr verdünnter XXXI. 103.
Salzbildung in alkoholischer Lösung XXXV. 94.
Salzdämpfe, heisse, elektrische Leitfähigkeit ders. XXXII. 303.
Salze, innere, und amphotere Elektrolyte XXXIII. 377.

Salze, Inversion des Zuckers durch dies. XXXII. 168.
— Lösungswärme ders. XXXV. 372.
Salzlösungen, kolloidale. Krystallisationsbedingungen ders. XXXII. 657.
— normale Brechungsexponenten ders. III XXXV. 485.
— wässerige kolloidale, Sieden ders. XXXII. 656.
Salzpaare, reziproke (II) XXXI. 370.
Sauerstoff, freier, Oxydationen mittels dess. XXXIV. 248.
— magnetische Drehung der Polarisationsebene in dems. XXXV. 504.
— Vertretbarkeit dess. durch Fluor XXXII. 179.
Säureanhydride, organische, Löslichkeit in Wasser XXXI. 250.
Säuren, Änderung der Stärke schwacher — durch Salzzusatz XXXI. 197.
— Angriffsgeschwindigkeit ders. in organischen Lösungsmitteln XXXV. 114.
— Stärke einiger in Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln XXXV. 115.
— schwache und Pseudosäuren, Charakteristik ders. XXXIII. 127.
Schall, Geschwindigkeit dess. XXXII. 185.
Schönbein, Christian Friedrich XXXII. 425.
— und Justus von Liebig XXXII 425.
— Letters of Faraday and S. XXXII. 425.
Schwefel, erstarrter, Untersuchungen über die Mikrostruktur dess. XXXV. 509.
— Löslichkeit dess. in Wasser und Glycerin XXXII. 180.
Schwefeleisen, Einfach-, allotrope Modifikationen dess. XXXII. 652.
Schwefelperfluorid XXXV. 106.
Schwefelsäurehydrate XXXII. 643.
Schwefelsäurelösungen, wässerige, spezifische Wärme ders. XXXII. 642.
Seifenemulsionen XXXI 42.
Selen, Einfluss der X-Strahlen auf den elektrischen Widerstand dess. XXXIII. 510.
Seltene Erden, molekulare Suszeptibilität der Salze ders. XXXIII. 368.
Semipermeable Membranen, Elektrolyse durch dies. XXXIII. 513.
Siedetemperatur der Verbindungen XXXII. 412.
Silber, Einwirkung trockener Chlorwasserstoffsäure auf dass. XXXIII. 510.
— und Kupfer, elektro-chemisches Äquivalent ders. XXXII. 321.
Silberbromid, Löslichkeit dess. und des Silberchlorids in Lösungen von Natriumthiosulfat XXXII. 169.
Silberchlorid und Silberbromid, Löslichkeit ders. in Lösungen von Natriumthiosulfat XXXII. 169.
Silberkupfersalze XXXIII. 363.
Silbernitrat, ammoniakalisches XXXIII. 366.
— Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle mit Natriumnitrat XXXII. 537.
Silicomesoxalsäure XXXII. 653.
Sonne, Strahlung und Temperatur ders. XXXII. 418.
Spektra oscillierender Entladungen XXXIII. 364.
Spektralanalyse von Neodym und Praseodym XXXIII. 123.
Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe XXXIV. 508.
Spektralgleichung des schwarzen Körpers XXXV. 500.
Spektrallampen (I) XXXIV. 593; (II) XXXV. 493; (III) XXXV. 652.
Spektroskopie, Handbuch ders. (I) XXXV. 508.
Spektrum: Einfluss kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dass. (I) XXXII. 642. (II) XXXV. 487.
— des Chlors XXXII. 172.
— des Radiums XXXIII. 507; XXXV. 490.
Spezifische Wärme der wässerigen Schwefelsäurelösungen XXXII. 642.
Stahl und Eisen, Ausdehnung ders. bei hohen Temperaturen XXXIII. 367.
— vom Standpunkt der Phasenlehre XXXIV. 437.
— Zustandsänderungen ders. XXXIII. 364.
Stärkekörner, natürliche und künstliche XXXIII. 579.
Stereochemie des Stickstoffs XXXIII. 503.
Stereochemische Forschungen XXXII. 662.
Stickoxyd, Einwirkung dess. auf Stickstoffperoxyd XXXV. 381.
— gasanalytische Bestimmung dess. XXXIII. 121.
Stickstoff, Absorption dess. XXXIV. 507.
— Fluorescenz und Nachleuchten bei der elektrischen Entladung in dems. XXXV. 487.
— Stereochemie dess. XXXIII. 503.
— und Wasserstoff, Absorption ders. in wässerigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe XXXIII. 721.
— — — Elektrische Lichtbogen in dems. XXXIV. 128.

Stickstoffdioxyd, Einwirkung dess. auf Chromsalze XXXIII. 360.
Stickstoffwasserstoffsäure, Darstellung ders. XXXII. 640.
Stöchiometrie, Einführung in dies. XXXV. 118.
Strahlung, Temperatur und spezifische Wärme XXXII. 179.
— vollkommene, Gesetz ders. XXXV. 494.
— und Temperatur der Sonne XXXII. 418.
Strontium, Baryum und Calcium, Trennung ders. XXXII. 172.
Styrol, Umwandlung dess. in Metastyrol unter dem Einfluss des Lichts XXXIII. 508.
Sulfocyanderivate XXXV. 102.
Suszeptibilität, magnetische XXXIII. 636.
— molekulare der Salze seltener Erden XXXIII. 368.
— — paramagnetischer Salze seltener Erden XXXIII. 637.
— — von Salzen der Eisengruppe XXXIII. 636.
Syngonie XXXIV. 636.

Tautomere Umwandlungen in Lösungen XXXIV. 31.
Tautomerie XXXV. 181.
Technik der Experimentalchemie XXXV. 128.
Technische Physik, allgemeine und Elektrotechnik an der Universität Göttingen, Neueinrichtungen für dies. XXXV. 505.
Teleologie, empirische, Elemente ders. XXXII. 417.
Temperatur, Strahlung und spezifische Wärme XXXII. 179.
— hohe, Verfahren zur Erzeugung ders. XXXIII. 378.
— tiefe, Messung ders. XXXII. 660.
Tensionen, chemische und volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs XXXV. 101.
Theorie der Lösungen XXXV. 343.
Thermische Leitfähigkeit von Mischungen XXXIII. 610.
Thermischer Druck, neue Auffassung von dems. XXXV. 343.
Thermochemische Bestimmungen XXXIII. 365.
Thermodynamik XXXII. 635.
— und die dauernden Änderungen (V) XXXIII. 641; (VI) XXXIV. 312.
Thermodynamik der Normalelemente (I) XXXIV. 62; (II) XXXIV. 612.
Thermoelektrische Eigenschaft des Wismuts, Einfluss des Magnetismus auf dies. XXXII. 413.
Thermoelektrizität der Elektrolyte XXXV. 498.
Thermomagnetische und galvanomagnetische Erscheinungen im Wismut XXXV. 504.
Thermometer von Quarz für hohe Temperaturen XXXV. 105.
Thermometrie, Normal für dies. XXXII. 639.
Thermometrische Korrektionen XXXII. 401.
Thionylfluorid XXXV. 111.
Thioschwefelsäure, freiwillige Zersetzung ders. XXXIII. 500.
Thoriumverbindungen, Radioaktivität durch die Wirkung ders. XXXIV. 126.
— von dens. ausgestrahlter radioaktiver Stoff XXXIV. 126.
Traubensäure oder δ-Weinsäure, Phenol und Wasser, Gleichgewichte im System ders. XXXIII. 74.
Traubensaures Strychnin, neutrales, Umwandlungstemperatur dess. XXXII. 644.
Triboluminescenz und optische Isomerie XXXII. 412.
Triphenylvinylalkohol XXXII. 650.
Tropfengewichte XXXII. 185.

Übereinstimmende Zustände, Gesetze ders. XXXII. 406.
Übergangsschichten, Dicke ders. XXXIII. 670; XXXV. 486.
Überjodsaure und Jodsäure XXXIII. 383.
Überschmolzene Substanzen, Abkühlung der-. XXXV. 116.
Ultraviolettes Licht, Wirkungen dess. auf gasförmige Körper XXXIV. 125.
Umkehrbarkeit Voltascher Zellen XXXV. 492.
Umlagerungen: Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin XXXII. 183.
Umwandlungselemente dritter Art, Theorie ders. XXXIV. 179.
Umwandlungs- und Erstarrungserscheinungen optischer Antipoden XXXIII. 453.
Umwandlungspunkt, Änderung dess. von Ammoniumnitrat XXXI. 354.
— monotrop-dimorpher Körper XXXIII. 475.
Umwandlungspunkte XXXIII. 503.
Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen des Merkurijodids XXXIII. 512.
Umwandlungstemperatur des neutralen traubensauren Strychnins XXXII. 644.
Umwandlungstemperaturen, Bestimmung ders. (Daniellsche Kette) XXXI. 164.

Unterchlorige Säure, Zersetzbarkeit ders. XXXIV. 254.
Unterkühlte Flüssigkeiten, Erstarrungsgeschwindigkeit und Zähigkeit ders. XXXV. 639.
Uran und Molybdän, Herstellung ders. mit Hilfe flüssiger Luft XXXIII. 127.

Vakuumdestillation XXXII. 658.
Vanadin, Doppelrhodanide dess. XXXII. 410.
Verbrennungswärme einiger sehr flüchtiger Flüssigkeiten XXXV. 108.
Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen XXXV. 109.
Verdünnungswärme von Lösungen XXXII. 187.
Verlängerungen, kleine, Messung ders. XXXII. 415.
Verseifung in organischen Lösungsmitteln. XXXV. 114.
Verstärkung von Platinbildern mit Gallussäure XXXIII. 250.
Violursäure, farbige Salze aus ders. XXXII. 659.
Voltasche Kontaktkraft XXXV. 492.
— Zellen, Umkehrbarkeit ders. XXXV. 492.
Volum der Molekel XXXII. 116.
Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente XXXV. 124.
— durch Verdünnung wässeriger Lösungen XXXV. 379.

Waals van der, ein Lebensabriss XXXV. 126.
Wärme, spezifische von gesättigtem Ätherdampf XXXII. 637.
— — bei tiefen Temperaturen XXXIII. 638.
— — des Wassers XXXII. 153.
— — der Weizenstärke XXXIII. 540.
— — Strahlung und Temperatur XXXII. 179.
Wärmeeinheit, Referat über dies. XXXII. 662.
Wärmeleitfähigkeit der roten Dämpfe XXXV. 370.
Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle, Verhältnis ders. XXXV. 484.
Wärmeleitung der Gase (bei tiefen Temperaturen) XXXV. 497.
— verdünnter Gase XXXV. 487.
Wärmeleitvermögen, metallisches, Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit XXXV. 497.
Wärmen, spezifische der Flüssigkeiten XXXV. 111.
Wärmen, spezifische, der Legierungen XXXV. 640.
Wasser, blaue Farbe dess. XXXII. 171.
— innere Reibung dess. in der Nähe von 4° XXXV. 372.
— Phenol und *d*-Weinsäure oder Traubensäure, Gleichgewichte im System ders. XXXIII. 74.
— — — Aceton, Gleichgewichte im System ders. XXXIII. 78.
— reines, Brechungsexponenten dess. XXXII 634.
— spezifische Wärme dess. XXXII. 153.
— thermische Leitfähigkeit dess. XXXII. 405.
Wasserdampf, charakteristische Gleichung dess. XXXV. 370.
Wasserstoff, Einwirkung dess. auf Antimonsulfid XXXV. 106.
— flüssiger XXXII. 177.
— Siedepunkt dess. unter vermindertem Druck XXXII. 178.
— volumetrische Bestimmungen und chemische Tensionen XXXV. 101.
— und Kohlensäure, Abweichung der Gemische vom Boyleschen Gesetze XXXI. 97.
— und Stickstoff, Absorption ders. in wässerigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe XXXIII. 721.
— — elektrische Lichtbogen in dens. XXXIV. 128.
Wasserstoffsuperoxyd, Dielektrizitätskonstanten dess. XXXIV. 124.
— Lichtempfindlichkeit dess. XXXV. 431.
— Verhalten der Halogensauerstoffsäuren gegenüber dems. XXXII. 650.
Wehneltscher Unterbrecher XXXII. 164. 188.
Weinsäure und Äpfelsäure, komplexe Salze ders. und ihr spezifisches Drehungsvermögen XXXIII. 370.
— Wasser- oder Traubensäure, Phenol und Wasser, Gleichgewichte im System ders. XXXIII. 74.
Weizenstärke, spezifische Wärme ders. XXXIII. 540.
Westonelement XXXV. 637.
— Elektromotorische Kraft dess. XXXV. 489.
— innerer Widerstand dess. XXXV. 488.
Weston-Kadmiumelement, Metastabilität dess. und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement XXXIV. 621.
Westonsches Kadmiumelement XXXV. 98.
Widerstand XXXIII. 378.
Widerstand von in Bewegung befindlichen Salzlösungen XXXII. 416.

Widerstandssätze, elektrische XXXII. 176.
Wismut, Einfluss des Magnetismus auf die thermoelektrische Eigenschaft dess. XXXII. 413.
— Galvanomagnetische und thermomagnetische Erscheinungen in dems. XXXV. 504.
Wismutoxydul XXXII. 653.
— und Wismutsulfür XXXIV. 254.
Wismutperoxyde XXXIV. 504
Wismutsulfür und Wismutoxydul XXXIV. 254.
Wöhler, Friedrich XXXV. 119.
Wolfram XXXII. 656; XXXIII. 126.
— Oxydationswärme dess XXXIII. 504.
Wurzelausscheidungen XXXII. 176.

X-Strahlen, Einfluss ders. auf den elektrischen Widerstand des Selens XXXIII. 510
— chemische Wirkung ders. XXXIII. 510.

Zähigkeit von Lösungen XXXIII. 760.
— und Erstarrungsgeschwindigkeit von unterkühlten Flüssigkeiten XXXV. 639.
Zelle, Osmotische Eigenschaften ders. XXXII. 166.
Zersetzungspunkt wässeriger Lösungen XXXII. 607.
Zink, galvanisch abgeschiedenes, Kübenbildung durch dass. XXXIII. 373.
— Zink und Kadmium, Löslichkeit der Halogensalze ders. XXXII. 184.
Zinkbestimmungen, zwei elektrolytische XXXIII. 373.
Zinkschwamm XXXIII. 381.
Zinn, physikalisch-chemische Studien an dems. (II) XXXIII. 57; (III) XXXV. 588
— Platin und Gold, durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen XXXIII. 257.
Zinn- und Platinchlorid, elektrolytisches Verhalten dess. XXXI. 402.
Zucker, Abhängigkeit der spezifischen Drehung dess. von der Temperatur XXXIV. 87.
— Inversion dess. durch Salze XXXII. 168.
Zustandsgleichung XXXII. 405; XXXV. 504.
— van der Waals XXXV. 504.
Zustandsgleichungen und Energiegleichungen XXXII. 406.
Zymase, Anreicherung der Hefe an dies. XXXIII. 122.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.